

PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E
ÓTICAS DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM COBRE
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

JULIANA SIMÕES CHAGAS LICURGO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2018

PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E
ÓTICAS DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM COBRE
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

JULIANA SIMÕES CHAGAS LICURGO

“Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.
Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. DSc. Herval Ramos Paes Junior.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2018

PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E
ÓTICAS DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM COBRE
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

JULIANA SIMÕES CHAGAS LICURGO

“Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente

Comissão Examinadora:

Prof. Ozéas dos Santos Leite (D.Sc. Eng. e Ciência de Materiais) – IFF

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D. Eng. Mecânica) – UENF/LAMAV

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc. Eng. Química) – UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. Eng. Metalúrgica e de Materiais) -UENF/LAMAV
(Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força que tem me dado em todos os momentos.

Aos meus pais, Júlio e Lúcia, pelo amor, carinho, compreensão, incentivo e força que sempre me deram. Ao meu irmão, Lucas, pelo companheirismo.

Ao meu namorado, Gabriel, por ter sido meu companheiro durante todos os momentos dessa etapa. Obrigada pelas palavras de incentivo, pelas inúmeras ajudas, pela paciência e por tanto amor. Você foi essencial na conclusão dessa etapa.

A minha família e a família do Gabriel, pelo apoio, carinho e preocupação.

Aos amigos, que tornaram essa trajetória menos árdua.

Ao meu professor e orientador, Herval, pela paciência, ajuda, confiança e por tantos ensinamentos. Muito obrigada, foram fundamentais para meu crescimento profissional.

Ao colegas do laboratório de Filmes Finos, em especial a Carla Manhanini, Daniele Fontes, Elisângela, João Marcos e Sandro Alberto, que me auxiliaram na parte experimental, nas análises dos resultados e nas dúvidas. Vocês foram fundamentais, muito obrigada.

Ao LFBM/CBB/UENF por disponibilizar o espectrofluorímetro para as realizações das análises nas amostras.

Ao LCQUI/CCT/UENF por disponibilizar o espectrofotômetro e ao LCFIS/CCT/UENF por disponibilizar o difratômetro de raios X. E ao técnico Marcelo Mathias pelas análises de absorção e transmitância e a técnica Rosane da Silva Toledo Manhães pelas análises de DRX.

Muito obrigada a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- Semicondutores	3
2.1.1- Semicondutores Intrínsecos	4
2.1.2- Semicondutores Extrínsecos	5
2.2- Óxido de Zinco.....	7
2.3- Propriedades dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre.....	9
2.3.1- Propriedades Morfológicas	9
2.3.2- Propriedades Estruturais	16
2.3.3- Propriedades Elétricas.....	20
2.3.4- Propriedades Óticas	23
2.4- Métodos de deposição	32
2.4.1. Spray-pirólise.....	33
2.4.2. Sol-gel	35
2.4.3. Pulverização Catódica	37
CAPÍTULO 3- METODOLOGIA.....	39
3.1- Metodologia	39

3.1.1-	Preparação e limpeza do substrato	39
3.1.2-	Preparação da solução precursora	40
3.1.3-	Deposição de filmes por spray-pirólise	40
3.1.4-	Parâmetros experimentais utilizados	42
3.2-	Caracterização dos Filmes de ZnO:Cu.....	43
3.2.1-	Caracterização Estrutural.....	43
3.2.2-	Caracterização Morfológica	43
3.2.3-	Caracterização Elétrica.....	44
3.2.3.1-	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura	44
3.2.3.2-	Resistência de Folha.....	45
3.2.4.	Caracterização Ótica	48
3.2.4.1-	Medida da transmitância ótica.....	48
3.2.4.2-	Cálculo do coeficiente de absorção e gap ótico	48
3.2.4.3-	Medida de fotoluminescência	50
3.2.5-	Número de Mérito	50
CAPÍTULO 4-	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1-	Caracterização Estrutural.....	51
4.2-	Caracterização Morfológica.....	54
4.3-	Caracterização Elétrica	61
4.4-	Caracterização Ótica.....	65
4.4.1-	Medida da Transmitância Ótica	65
4.4.2-	Fotoluminescência.....	67
4.5-	Número de Mérito	69
CAPÍTULO 5-	CONCLUSÕES.....	70
CAPÍTULO 6-	SUGESTÕES.....	72
PUBLICAÇÕES.....		73
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS.....		74

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS75
ANEXO I81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 - Bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0$. A distância entre as bandas é o gap de energia E_g (REZENDE, 2004).	3
Figura 2-2 - Condutividade em $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ de uma variedade de materiais à temperatura ambiente (REZENDE, 2004).	3
Figura 2-3 - Ocupação dos estados eletrônicos depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). 5	5
Figura 2-4 - Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica do silício intrínseco depois da excitação (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).....	5
Figura 2-5 - Excitação a partir de um estado doador no qual um elétron livre é gerado na banda de condução (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).	6
Figura 2-6 - Excitação de um elétron para dentro do nível aceitador, deixando um buraco na banda de valência (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).....	7
Figura 2-7 - Microscopias obtidas por MEV dos filmes de ZnO depositados a 350 (a), 450 (b) e 550°C (c) por spray-pirólise (BEDIA et al., 2015).	9
Figura 2-8 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos filmes de ZnO com espessuras diferentes depositados por camada atômica (Adaptado de JILANI et al., 2016).....	10
Figura 2-9 - Microscopias obtidas através de MEV dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise a 400° C após recozimento com concentração 0,05 (a), 0,10 (b) e 0,20 M (c) (BANETO et al., 2014).	11
Figura 2-10 - Microscopias obtidas através de AFM dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise após recozimento com concentração 0,05 (a), 0,1 (b) e 0,2 M (c) (BANETO et al., 2014).	12
Figura 2-11 - Imagens obtidas por AFM para os filmes de ZnO dopados com Cu com: (a) Cu 0 (b) Cu 5,1 (c) Cu 6,2 e (d) Cu 7,5%at. (SREEDHAR et al., 2016).....	13
Figura 2-12 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes de ZnO dopados com cobre através a técnica de spray-pirólise. (a) ZnO _{puro} (b) Cu 5 (c) Cu 10 (d) Cu 15 (e) Cu 20%at. f) EDS do ZnO:Cu 5%at. (TARWAL et al., 2014).....	15

Figura 2-13 - Estrutura cristalina: (a) Sal-gema, (b) Blenda de Zinco e (c) Wurtzita (JAFFE; HESS, 1993).	16
Figura 2-14 - Representação esquemática da estrutura hexagonal da wurtzita do ZnO (OZGUR et al., 2005).	16
Figura 2-15 - Difractogramas de raios X dos filmes de ZnO depositados por sol-gel em diferentes temperaturas de recozimento (Adaptado de CHAITRA; KEKUDA; MOHAN RAO, 2017).	17
Figura 2-16 - Difractogramas de raios X para os filmes de ZnO obtidos a partir de solução utilizando etanol e metanol como solvente na temperatura de 350°C (Adaptado de BENRAMACHE; RAHAL; BENHAOUA, 2014).	18
Figura 2-17 - Difractogramas de raios X dos filmes de ZnO dopados com cobre em diferentes concentrações (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).	19
Figura 2-18 - Difractogramas de raios X para os filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Cu depositados pela técnica de spray-pirólise (MHAMDI et al., 2014).	20
Figura 2-19 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos como depositados por spray-pirólise em função da temperatura de substrato (DIAS, 2005).	21
Figura 2-20 - Valores da energia de ativação para as regiões de altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos nas temperaturas de deposição de 450, 500 e 550°C depositados pela técnica de spray-pirólise (Adaptado de DIAS, 2005).	22
Figura 2-21 - Variação da resistência paralela dos filmes de ZnO:Cu depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas (a) e em diferentes concentrações (b) (MHAMDI et al., 2014).	22
Figura 2-22 - Transmitância ótica dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (Adaptado de BEDIA et al., 2015).	24
Figura 2-23 - Coeficiente de absorção dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (Adaptado de BEDIA et al., 2015).	25

Figura 2-24 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (BEDIA et al., 2015).	26
Figura 2-25 - Transmitância ótica para os filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com soluções precursoras com diferentes concentrações (Adaptado de BANETO et al., 2014).	26
Figura 2-26 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com soluções precursoras com diferentes concentrações (Adaptado de BANETO et al., 2014).	27
Figura 2-27 - Transmitância ótica dos filmes de ZnO depositados por sol-gel com 1, 2, 3 e 4 camadas (Adaptado de ALFARO CRUZ et al., 2012).	27
Figura 2-28 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por sol-gel com 1, 2, 3 e 4 camadas (Adaptado de ALFARO CRUZ et al., 2012).	28
Figura 2-29 - Espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato com excitação do comprimento de onda de 320 nm (Adaptado de ZAHEDI; DARIANI; ROZATI, 2013).	28
Figura 2-30 - Espectro de transmitância ótica dos filmes de ZnO dopados com cobre com diferentes concentrações (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).	30
Figura 2-31 - Espectros de fotoluminescência dos filmes de ZnO dopados com cobre em diversas concentrações depositados por pulverização catódica (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).	30
Figura 2-32 - Espectros de transmitância e refletância para os filmes de ZnO intrínsecos e dopados (Adaptado de MHAMDI et al., 2014).	32
Figura 2-33 - Esquema do método de deposição spray-pirólise (Adaptado de Beckel et al., 2006).	33
Figura 2-34 - Processo sol-gel (Adaptado de Sol-Gel Science & Technology, 2017).	36
Figura 2-35 - Ilustração do funcionamento da técnica de pulverização catódica (RIBEIRO, 2010).	38

Figura 3-1 - Fluxograma da metodologia empregada na preparação e caracterização dos filmes de ZnO:Cu.	39
Figura 3-2 - Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (DIAS, 2005).	41
Figura 3-3 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica (ROCHA, 2017).	44
Figura 3-4 - Método das quatro pontas utilizado para medir a resistividade elétrica dos filmes (Giroto, E.M., 2003).	46
Figura 3-5 - Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade elétrica (Malvino A.P., 2003).	46
Figura 3-6 - Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado disponível no LAMAV/UENF (SANCHEZ, 2014).	46
Figura 3-7 - Dimensões características do filme (Adaptado de SANCHEZ, 2014).	47
Figura 3-8 - Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico (MANHANINI, 2015).	49
Figura 4-1 - Difratogramas de raios X para os filmes de ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.	51
Figura 4-2 - Curva gaussiana traçada no pico de maior intensidade do difratograma de raios X do filme ZO.	53
Figura 4-3 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZO depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.	54
Figura 4-4 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC1 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.	55
Figura 4-5 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC5 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.	55

Figura 4-6 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC10 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.....	56
Figura 4-7 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZO depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.....	56
Figura 4-8 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC1 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.....	57
Figura 4-9 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC5 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.....	57
Figura 4-10 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC10 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.....	58
Figura 4-11 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZO (a) ZC1 (b) depositados por spray-pirólise, com aumento de 10682X.	58
Figura 4-12 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZC5 (a), ZC10 (b), depositados por spray-pirólise, com aumento de 10682X.....	59
Figura 4-13 - Micrografias obtidas por microscopia confocal das secções transversais em 4 pontos distintos do filme ZC10 depositado por spray-pirólise.....	60
Figura 4-14 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZO, ZC1, ZC5 e ZC10 depositados por spray-pirólise.	61
Figura 4-15 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para o filme ZO depositado por spray-pirólise.....	62
Figura 4-16 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes ZC1, ZC5 e ZC10 depositado por spray-pirólise.	63

Figura 4-17 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise 50°C.	65
Figura 4-18 - Extrapolação da teta para determinação do GAP ótico para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise em 450°C.	66
Figura 4-19 - Espectros de fotoluminescência dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise em 450°C.	67
Figura 4-20 - Amostra do filme ZC1, depositado por spray-pirólise, no fluorímetro sendo excitado em 325 nm e irradiando luz na cor azul.	68
Figura 4-21 - Número de mérito da resistência de folha com a transmitância ótica para comprimentos de onda de 550 nm para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10.	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 – Tamanho médio de grão e rugosidade dos filmes de ZnO intrínseco, ZnO:Cu 5,1 %at. e ZnO:Cu 7,5%at., obtidos por Sreedhar et al. (2016).	14
Tabela 2-2 - Valores encontrados de fronteira e energia de ativação para altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos como depositados (DIAS, 2005).	21
Tabela 2-3 – Resistividade dos filmes de ZnO intrínseco, ZnO:Cu 5,1 %at., ZnO:Cu 6,2%at. e ZnO:Cu 7,5% at. obtidas por Sreedhar et. al. (2016).	23
Tabela 2-4 - Principais parâmetros do método de deposição de filmes por spray-pirólise.	34
Tabela 3-1 - Preparação das soluções de acetato de zinco e cloreto de cobre.	40
Tabela 3-2 - Parâmetros para a deposição dos filmes de ZnO por spray-pirólise.	42
Tabela 4-1 - Tamanho médio de cristalito e largura de pico a meia altura (FWHM) para filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10.	53
Tabela 4-2– Espessura dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, obtidos a partir de microscopia confocal com ampliação de 430x.	60
Tabela 4-3 – Valores encontrados para energia de ativação dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.	63
Tabela 4-4 – Resistividade elétrica na temperatura ambiente para os filmes ZO, ZC1, ZC5, ZC10, depositados por spray-pirólise.	64
Tabela 4-5 – Valores dos coeficientes de absorção dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.	66
Tabela 4-6– Figura de mérito dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.	69

LISTA DE SIGLAS

AFM - Microscopia de Força Atômica

CVD - Deposição Química em Fase Vapor

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

FWHM - Largura de pico a meia altura

LED - Diodos Emissores de Luz

MC - Microscopia Confocal

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

OCT - Óxidos Condutores Transparentes

UV – Ultravioleta

ZC1 – Filme de óxido de zinco dopado com 1% at. de cobre

ZC5 – Filme de óxido de zinco dopado com 5% at. de cobre

ZC10 – Filme de óxido de zinco dopado com 10% at. de cobre

ZnO:Cu - Óxido de Zinco dopado com Cobre

ZO – Filme de óxido de zinco intrínseco

Resumo da dissertação apresentada ao CCT – UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise

JULIANA SIMÕES CHAGAS LICURGO

Fevereiro de 2018

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho foram investigados os efeitos das condições de deposição de filmes de óxido de zinco intrínseco e dopados com 1, 5 e 10% at. de cobre depositados sobre substratos de vidro por spray-pirólise sobre suas propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas. Os resultados da caracterização morfológica dos filmes, obtidos através de microscopia confocal, indicaram que estes apresentam aspecto uniforme, sem trincas e com aderência ao substrato. Na caracterização elétrica os filmes depositados apresentaram energia de ativação do processo de condução elétrica variando entre 0,40 e 0,58 eV, resistividade elétrica na temperatura ambiente entre 2,46 e 5,49 $\Omega \cdot \text{cm}$ e comportamento típico para semicondutores. A partir da análise por difração de raios X (DRX) foi possível confirmar que os filmes são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita, com crescimento preferencial ao longo do eixo c – (002). A caracterização ótica revelou que os filmes de ZnO:Cu possuem coeficiente de absorção variando entre $6,2 \cdot 10^2$ e $3,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e gap ótico variando entre 3,18 e 3,28 eV. O espectro de fotoluminescência do filme de ZnO intrínseco revelou uma emissão ultravioleta intensa em torno de 395 nm, enquanto que os filmes de ZnO dopados com cobre revelaram uma emissão ultravioleta um pouco menos intensa em 393 e 413 nm. Os resultados indicaram que a melhor composição estudada é a do filme de óxido de zinco dopado com 5% at. de cobre. A partir dos resultados obtidos, observaram-se indicações do potencial de aplicação destes filmes como óxido condutor transparente (OCT).

Abstract of the dissertation presented to CCT – UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

Morphological, structural, electrical and optical properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray-pyrolysis

JULIANA SIMÕES CHAGAS LICURGO

February, 2018.

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

In this work, was investigated the effects of deposition conditions of intrinsic zinc oxide and doped with 1, 5 and 10 at% copper deposited on glass substrates by spray-pyrolysis on their morphological, structural, electrical and optical properties. The films morphological characterization, performed by confocal microscopy, indicated that they present uniform surface aspect, without cracks, and are adherent to the substrate. The activation energy of the electrical conduction process varied between 0.40 e 0.58 eV, electrical resistivity at room temperature between 2.46 and 5.49 $\Omega\cdot\text{cm}$, and presented typical semiconductor behavior. From x-ray diffraction analysis, it was confirmed that the films are polycrystalline and have wurtzite hexagonal structure with a preferential growth orientation along the c-axis – (002). The optical characterization revealed the ZnO:Cu films to have absorption coefficient, ranging from $6,2 \times 10^2$ e $3,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ and optical gap ranging from 3.18 to 3.28 eV. The intrinsic ZnO film photoluminescence spectrum displayed an intense ultraviolet emission around 395 nm, whilst ZnO doped with copper presented a slightly inferior emission from 393 to 413nm. The results indicated that the most appropriate composition was the zinc oxide doped with 5 at.% copper. From the obtained results, it was observed the potential of application as transparent conductive oxide (TCO).

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Os avanços nas áreas de nanotecnologia e nanoeletrônica tem atraído grande interesse devido aos novos dispositivos optoeletrônicos que possuem diversas capacidades multifuncionais. O aumento da demanda por baixo custo e alta performance em dispositivos optoeletrônicos motivaram o desenvolvimento mais eficiente de filmes finos óxidos condutores transparentes (OCT). Materiais óxidos semicondutores transparentes são muito utilizados no campo da optoeletrônica. Dentre os materiais óxidos semicondutores o ZnO vem recebendo bastante atenção (CHAITRA; KEKUDA; MOHAN RAO, 2017; LUPAN et al., 2011).

O ZnO é um óxido semicondutor transparente do grupo II-VI do tipo n, com estrutura cristalina hexagonal da wurtzita. O comportamento como semicondutor do tipo n é originado pela ionização do excesso dos átomos de zinco nas posições intersticiais e das vacâncias de oxigênio. A obtenção de ZnO do tipo p é bastante complexa, é necessário uma heterojunção eficiente que pode ser fabricada utilizando outro material do tipo p com constantes de rede compatíveis com as do ZnO (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; LUPAN et al., 2011; MHAMDI et al., 2014).

Devido suas propriedades intrínsecas, tais como não toxicidade, gap ótico elevado (3,30 eV), excelente estabilidade química e térmica, elevada energia de excitação (60 meV), o ZnO é largamente utilizado para aplicações em luminescência, LEDs, sensores de gás e células solares (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; MHAMDI et al., 2014; SHEWALE et al., 2013; SREEDHAR et al., 2016).

Desde o primeiro relato sobre óxidos condutores transparentes publicado por Badeker em 1907, o interesse tecnológico e o valor comercial desses filmes cresceu muito. A partir disso, muitas técnicas de deposição de óxidos condutores transparentes foram desenvolvidas e surgiram muitas aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e mecânicas para esses óxidos. Um bom OCT deve possuir duas características essenciais, baixa resistividade elétrica (menor ou igual a $10^{-3}\Omega.cm$) e uma elevada transmitância ótica (maior que 80%) na região do espectro de luz visível (BÄDEKER, 1907; CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983; DAVIES; COLLINS; SPEAR, 1984; LEWIS; PAINE, 2000).

A incorporação controlada de metais de transição como dopantes pode melhorar significativamente as propriedades físicas dos filmes de ZnO. Uma grande variedade de metais de transição vem sendo utilizada como dopante em ZnO, como

o Mn, Cu, Ag, Al, Co, Ni, Ti e V (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; BOUJNAH et al., 2016; BU, 2016; HO et al., 2015; KHAN; BAEK; KIM, 2016; MHAMDI et al., 2014; SHEWALE et al., 2013; SHEWALE; YU, 2016; SREEDHAR et al., 2016).

Dentre a grande variedade de metais de transição que podem ser utilizados como dopantes em ZnO, o cobre se destaca pelo fato de se comportar como ativador de luminescência, através da criação de níveis de energia na banda proibida do ZnO (SREEDHAR et al., 2016).

Além disso, o Cu^{2+} possui raio iônico e estrutura eletrônica similar ao do Zn^{2+} , permitindo que os íons de Cu^{2+} substituam facilmente a rede hospedeira de ZnO. O cobre e o zinco apresentam muitas características físicas e químicas semelhantes, isso se deve também à similaridade da estrutura eletrônica (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MANHANINI; PAES JR., 2017; MHAMDI et al., 2014; SHEWALE et al., 2013; SREEDHAR et al., 2016).

A maioria das aplicações do ZnO utilizam filmes policristalinos que são produzidos por uma grande variedade de técnicas de deposição, principalmente sobre substratos de vidro. Os filmes de ZnO podem ser preparados a partir de diversas técnicas como sol-gel, spray-pirólise, pulverização catódica, dentre outras. Dentre as técnicas disponíveis, a técnica de spray-pirólise apresenta algumas vantagens em relação às outras, tais como simples controle operacional e baixo custo e elevado benefício (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; MHAMDI et al., 2014; SREEDHAR et al., 2016).

Este trabalho tem como objetivo produzir filmes de óxido de zinco dopados com cobre sobre substrato de vidro por spray-pirólise, e o estudo da influência das condições de deposição e dopagem sobre suas propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas. Investigando seu potencial para aplicação como óxido condutor transparente.

A principal justificativa deste projeto é analisar os efeitos da dopagem com Cu em filmes de ZnO, visto que as propriedades dos filmes de ZnO podem ser significativamente melhoradas com adição do dopante Cu, por esse motivo esses materiais vem recebendo bastante atenção para aplicação em diversos ramos.

Outra justificativa é adquirir mais conhecimentos sobre filmes de ZnO dopados com Cu depositados por spray-pirólise, técnica que se destaca por possuir baixo custo, ser eficiente e versátil.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Semicondutores

Os semicondutores a $T=0K$ são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia, que são separadas por um gap relativamente pequeno, $E_g < 2$ eV, como mostrado na Figura 2-1. Devido ao gap de energia (E_g) pequeno, à temperatura ambiente o número de elétrons na banda de condução é considerável, por isso semicondutores possuem condutividade intermediária entre a dos isolantes e metais, como ilustrado na Figura 2-2 (REZENDE, 2004).

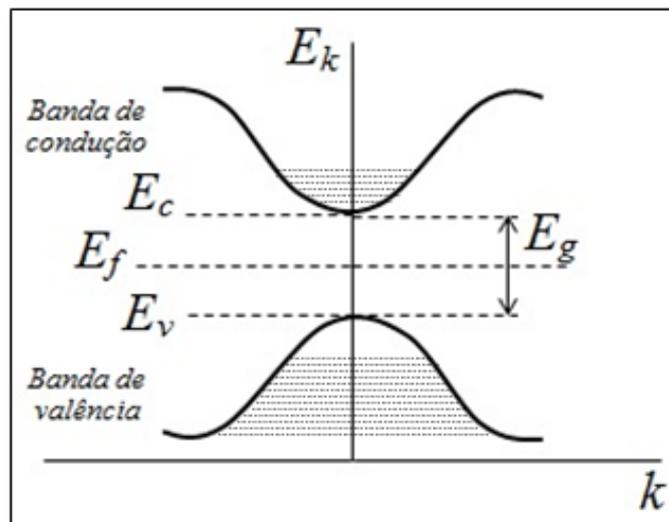


Figura 2-1 - Bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0$. A distância entre as bandas é o gap de energia E_g (REZENDE, 2004).

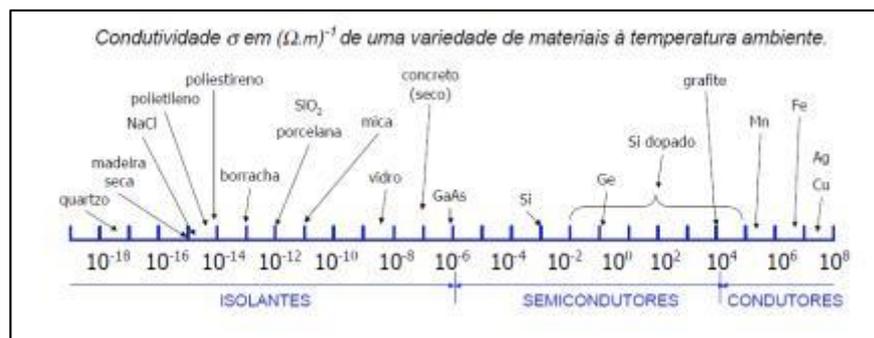


Figura 2-2 - Condutividade em $\Omega^{-1} m^{-1}$ de uma variedade de materiais à temperatura ambiente (REZENDE, 2004).

Apesar da condutividade elétrica dos materiais semicondutores não ser tão elevada quanto a dos metais, eles apresentam características elétricas especiais fazendo com que sejam especialmente úteis. A presença de concentração de impurezas, mesmo que muito pequena, altera as propriedades elétricas desses materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

2.1.1- Semicondutores Intrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são semicondutores puros, ou seja, que não contém átomos de outros elementos (impurezas), por essa razão o comportamento elétrico tem por base a estrutura eletrônica inerente ao metal puro. Semicondutores puros são utilizados em poucos dispositivos, isso porque a concentração de elétrons na banda de condução de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; REZENDE, 2004).

O número de elétrons e buracos em um semicondutor intrínseco é o mesmo, pois cada vez que uma ligação covalente é rompida ou formada um par elétron-buraco é gerado ou eliminado do processo (MELLO; BIASI, 1975).

Dois exemplos de semicondutores elementares são o silício (Si) e o germânio (Ge), que apresentam energia de espaçamento entre bandas de aproximadamente 1,1 e 0,7 eV, respectivamente, se encontram no Grupo IVA da tabela periódica e se ligam por meio de ligações covalentes. Os elementos dos Grupos IIIA e VA (III-V) e dos Grupos IIB e VIA também são materiais semicondutores compostos que exibem comportamento intrínseco, como por exemplo, o arseneto de gálio (GaAs) e o telureto de zinco (ZnTe), respectivamente. Conforme os dois elementos que formam esses compostos ficam mais afastados em relação às suas posições relativas na tabela periódica, esses materiais tendem a tornarem-se mais isolantes, isso porque a ligação atômica torna-se mais iônica e magnitude da energia do espaçamento entre as bandas aumenta (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Nos semicondutores intrínsecos, cada elétron excitado para a banda de condução resulta em um estado eletrônico vazio na banda de valência, denominado buraco, como ilustrado na Figura 2-3. Sob a influência de um campo elétrico, os elétrons excitados e buracos movem-se em direções opostas Figura 2-4 (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

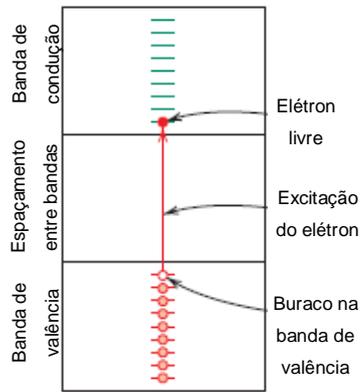


Figura 2-3 - Ocupação dos estados eletrônicos depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

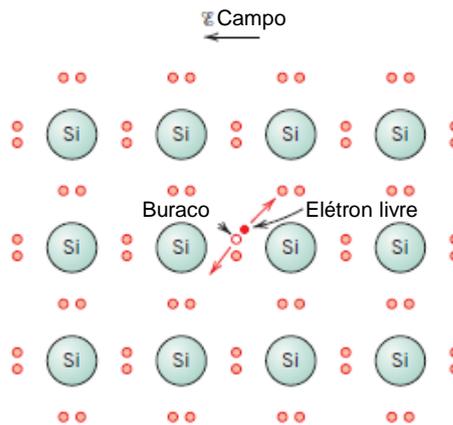


Figura 2-4 - Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica do silício intrínseco depois da excitação (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

2.1.2- Semicondutores Extrínsecos

Semicondutores extrínsecos são aqueles que possuem impurezas, ou seja, átomos diferentes dos que compõem o cristal puro e são produzidos a partir de materiais que possuem purezas extremamente elevadas. O processo de adicionar impurezas de elementos conhecidos em um semicondutor é denominado dopagem. Essa propriedade permite a fabricação de uma variedade de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semicondutor (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; REZENDE, 2004).

As propriedades dos semicondutores podem ser consideravelmente modificadas a partir da adição de pequenas quantidades de outras substâncias, essas propriedades são controladas através da adição de certos dopantes em concentrações cuidadosamente controladas. As impurezas podem substituir os

átomos da rede cristalina (impurezas substitucionais) ou ocupar posições vagas entre os átomos da rede (impurezas intersticiais). As impurezas substitucionais mais utilizadas para o Si e Ge são alguns elementos pentavalentes (antimônio, arsênio e fósforo) e trivalentes (alumínio, boro, índio e gálio). Os elétrons livres e buracos de um semiconductor são chamados de portadores, pois é através deles que se realiza qualquer transporte de carga de um ponto para outro do material (MELLO; BIASI, 1975).

- *Semicondutores do tipo N* – esse tipo de semiconductor contém impurezas pentavalentes que cedem elétrons ao cristal, chamadas de impurezas doadoras ou do tipo N. Nesse tipo de semiconductor, o número de elétrons na banda de condução é superior ao de buracos na banda de valência (Figura 2-5), os elétrons são os portadores majoritários, enquanto que os buracos são os portadores minoritários. Os semicondutores do tipo N possuem mais elétrons que os semicondutores intrínsecos e menos buracos, isso porque havendo excesso de elétrons os buracos possuem maior oportunidade de se recombinarem (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; MELLO; BIASI, 1975).

- *Semicondutores do tipo P* – esse tipo de semiconductor contém impurezas trivalentes que cedem buracos ao cristal (Figura 2-6), logo, as partículas carregadas positivamente são as principais responsáveis pela condução elétrica, por essa razão essas impurezas são chamadas de aceitadoras ou do tipo P. Nesse tipo de semiconductor, a concentração de buracos é maior que a concentração de elétrons, por isso o número de elétrons é menor que no material intrínseco (MELLO; BIASI, 1975).

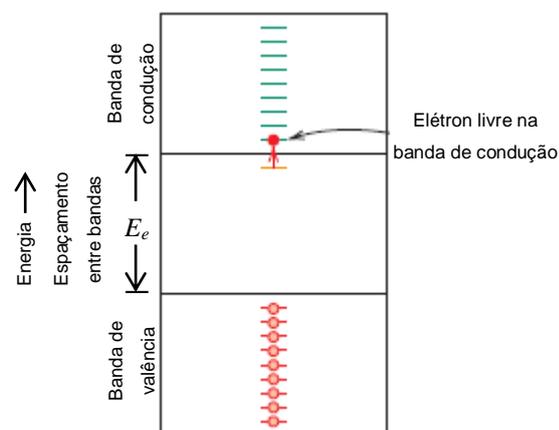


Figura 2-5 - Excitação a partir de um estado doador no qual um elétron livre é gerado na banda de condução (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

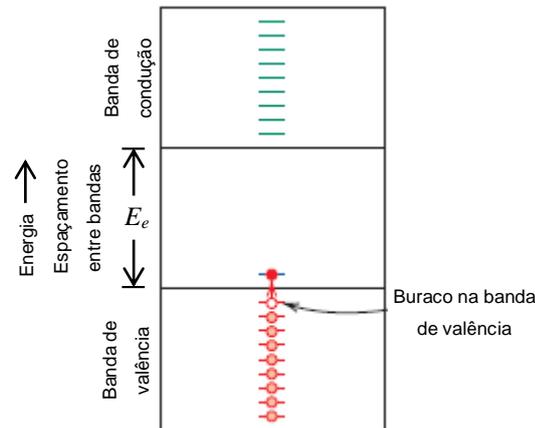


Figura 2-6 - Excitação de um elétron para dentro do nível aceitador, deixando um buraco na banda de valência (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Todos os semicondutores comerciais são extrínsecos, ou seja, o comportamento elétrico deles é determinado pelas impurezas. Ao serem introduzidas, mesmo em concentrações mínimas, as impurezas introduzem um excesso de elétrons ou de buracos, que são criados à temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Conseqüentemente, nos semicondutores extrínsecos são obtidas condutividades elétricas relativamente altas à temperatura ambiente. Grande parte desses materiais é projetada para aplicações em dispositivos eletrônicos que operam em condições ambientes (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; MELLO; BIASI, 1975).

2.2- Óxido de Zinco

O óxido de zinco é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre, é um composto inorgânico com fórmula molecular ZnO. O ZnO é um pó branco insolúvel em água e é amplamente utilizado como aditivo em diversos materiais e produtos. Embora seja encontrado na natureza como mineral *Zincite*, a maioria do ZnO é produzido sinteticamente (FELTRE, 2004; TAKAHASHI; YOSHIKAWA; SANDHU, 2007).

O ZnO faz parte do grupo dos semicondutores II-VI. Dentre os materiais óxidos semicondutores o ZnO tem sido um dos mais promissores devido às suas propriedades favoráveis, que são elas: gap ótico elevado ($E_g = 3,3$ eV), não toxicidade, estabilidade química e térmica, forte luminescência à temperatura ambiente, abundância na natureza, baixo custo, dentre outras. Suas propriedades

possibilitam sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos (BANU BAHŞI; ORAL, 2007; OZGUR et al., 2005).

Algumas aplicações optoeletrônicas do ZnO coincidem com as do GaN, outro semicondutor amplamente utilizado na produção de dispositivos que emitem luz. O ZnO e o GaN apresentam características e propriedades semelhantes, como por exemplo, gap ótico ($E_{g\text{GaN}} = 3,4 \text{ eV}$) e estrutura cristalina da wurtzita. Porém, o óxido de zinco possui algumas vantagens em relação ao GaN, são elas: grande disponibilidade de cristais de alta qualidade, elevada energia de excitação (60 meV) e custo de produção inferior, pois a tecnologia utilizada é mais simples. (OZGUR et al., 2005; TING; THAO; KUO, 2017).

Na indústria eletrônica o ZnO é utilizado em varistores para eliminação de picos de tensão e em pára-raios. O ZnO mostra-se promissor como alternativa para o In-Sn-O (ITO) em eletrodos transparentes (OCT) e como material para sensores de gás. O ZnO também pode ser utilizado na fabricação de transistores de filmes finos transparentes, onde a camada protetora que previne a exposição à luz é eliminada, pois os transistores baseados em ZnO são insensíveis à luz visível. Além disso, o ZnO tem um enorme potencial para fabricação de dispositivos UV LED (NETO et al., 2006; TAKAHASHI; YOSHIKAWA; SANDHU, 2007).

Muitos experimentos confirmaram a estabilidade à radiações de alta energia do ZnO, outra propriedade que o torna preferível em relação à outros materiais de elevado gap ótico. Essa propriedade faz com que o ZnO seja um forte candidato para aplicações espaciais. O ZnO também é um candidato promissor para aplicação em células solares, monitores de tela plana e spintrônica (DIETL, 2000; KUCHEYEV et al., 2003; LOOK, 2001; OZGUR et al., 2005).

Um problema que deve ser superado é o crescimento de cristais de ZnO com condutividade do tipo p. O ZnO é naturalmente um semicondutor do tipo n, devido a ionização do excesso dos átomos de zinco nas posições intersticiais e das vacâncias do oxigênio, porém, dificilmente pode ser dopado para ser do tipo p. A baixa solubilidade dos dopantes representa uma das principais dificuldades para se conseguir filmes do tipo p de alta qualidade (OLEYNIK, 2007; OZGUR et al., 2005; TAKAHASHI; YOSHIKAWA; SANDHU, 2007).

2.3- Propriedades dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre

2.3.1- Propriedades Morfológicas

A análise microestrutural dos filmes de ZnO demonstram que sua morfologia depende da temperatura de substrato, da espessura dos filmes depositados e da concentração da solução precursora. Em geral, os filmes de ZnO são homogêneos, aderentes ao substrato e possuem superfície lisa.

Bedia et al. (2015) depositaram sobre substrato de vidro filmes de ZnO através da técnica de spray-pirólise nas temperaturas de 350, 450 e 550°C. Através de MEV foram reveladas as dependências da cristalinidade e do tamanhos dos cristalitos dos filmes de ZnO com a temperatura. A Figura 2-7 (a), (b) e (c) mostram o MEV dos filmes de ZnO depositados a 350, 450 e 550°C, respectivamente.

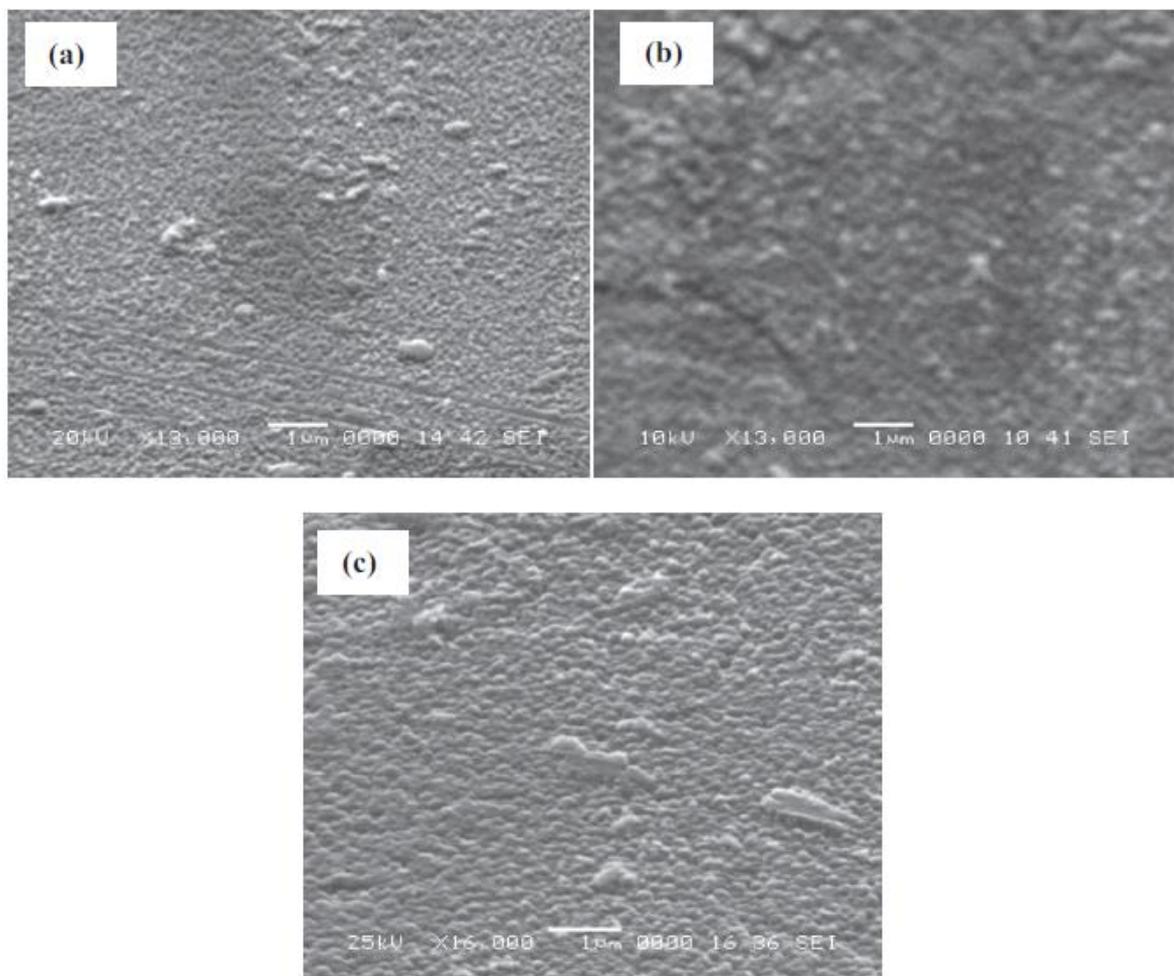


Figura 2-7 - Microscopias obtidas por MEV dos filmes de ZnO depositados a 350 (a), 450 (b) e 550°C (c) por spray-pirólise (BEDIA et al., 2015).

A morfologia dos filmes consiste em grãos esféricos, uniformemente distribuídos ao longo da superfície. Com aumento da temperatura, pode-se observar uma ligeira mudança na microestrutura. A morfologia de superfície dos filmes depositados a 350°C apresenta elevada densidade de grãos pequenos, enquanto que os filmes depositados a 550°C apresentam grãos maiores e possuem maior qualidade cristalina (BEDIA et al., 2015).

Jilani et al. (2016) depositaram filmes de ZnO com diferentes espessuras (51,72 nm, 73,93 nm e 108,20 nm) através da técnica de deposição por camada atômica sobre substrato de vidro. A morfologia dos filmes foi analisada através das imagens obtidas por MEV-FEG. A Figura 2-8 apresenta as imagens com elevada ampliação da nanoestrutura de ZnO dos três filmes com espessuras diferentes.

Pode-se observar que com aumento da espessura dos filmes, o tamanho dos grãos também aumenta e os filmes se tornam mais uniformes. Além disso, os defeitos superficiais diminuem e a cristalinidade aumenta (JILANI et al., 2016).

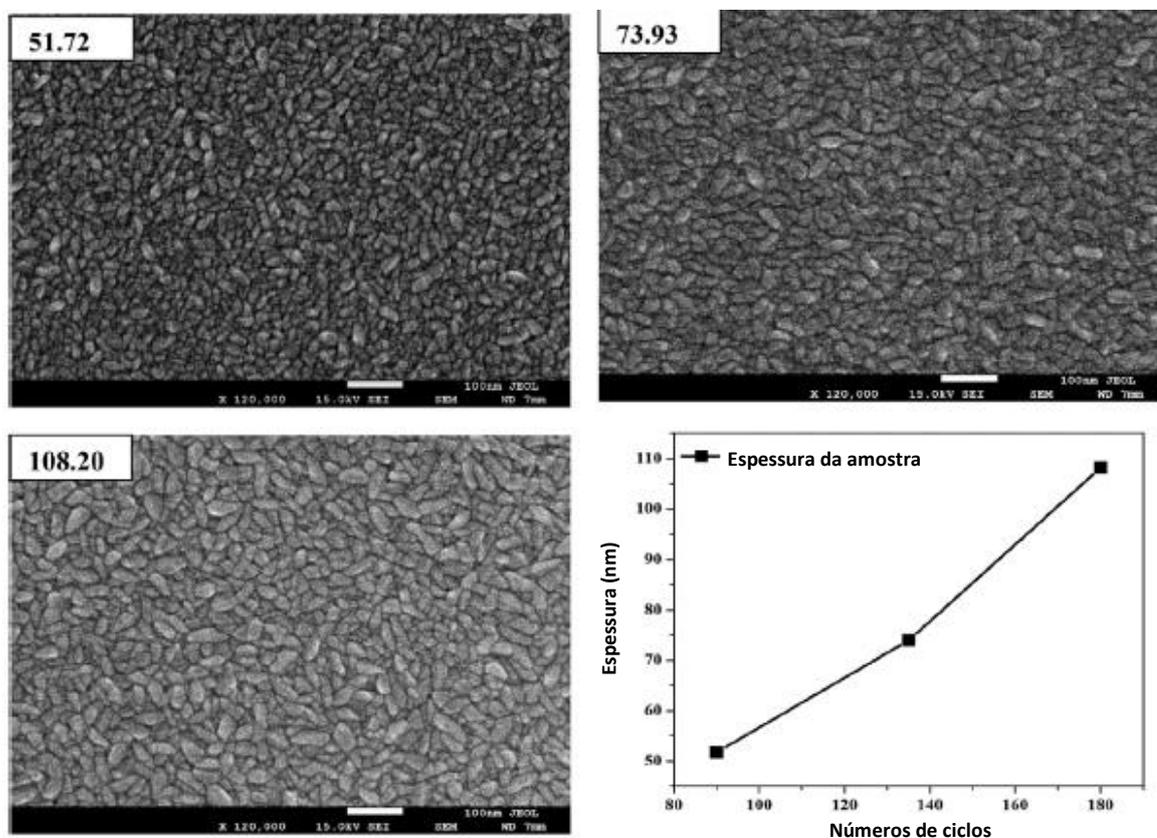


Figura 2-8 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos filmes de ZnO com espessuras diferentes depositados por camada atômica (Adaptado de JILANI et al., 2016).

Baneto et al. (2014) depositaram através da técnica de spray-pirólise sobre substrato de vidro a 400°C filmes de ZnO utilizando cloreto de zinco como solução precursora com diferentes concentrações molares 0,05, 0,10 e 0,20 M. A morfologia da superfície dos filmes de ZnO foram estudadas através das imagens obtidas através de MEV e AFM.

As micrografias obtidas através de MEV dos filmes de ZnO com diferentes concentrações são apresentadas Figura 2-9. Os filmes de ZnO obtidos com concentrações 0,05 e 0,10 M apresentam superfícies lisas, homogêneas e uniformes. Enquanto que, os filmes obtidos com concentração 0,20 M apresentam superfície não homogênea com aglomerados distribuídos aleatoriamente sobre ela (BANETO et al., 2014).

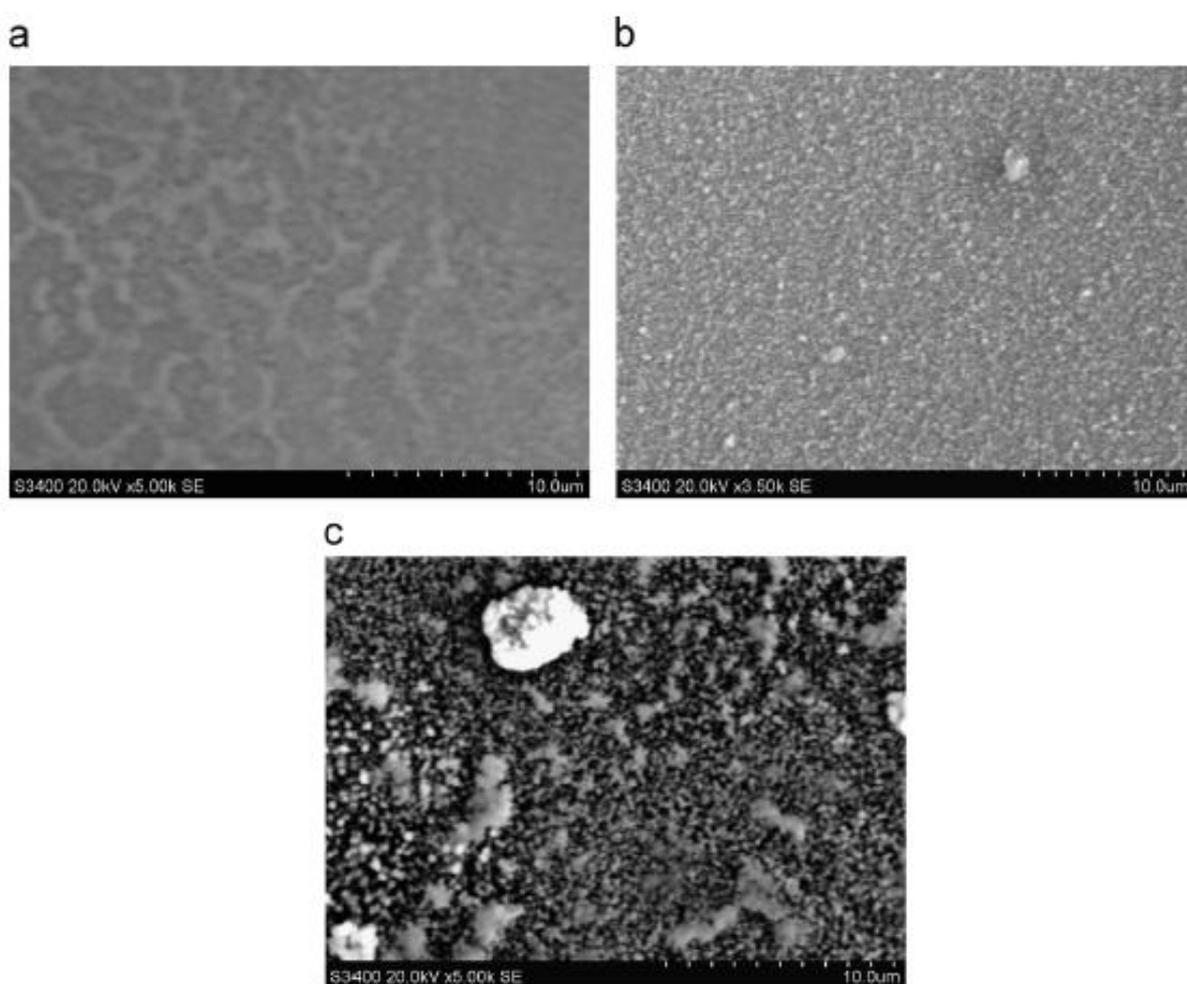


Figura 2-9 - Microscopias obtidas através de MEV dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise a 400° C após recozimento com concentração 0,05 (a), 0,10 (b) e 0,20 M (c) (BANETO et al., 2014).

As micrografias obtidas através do AFM estão apresentadas na Figura 2-10. Com aumento da concentração da solução precursora o tamanho dos grãos diminuem. Os filmes obtidos com baixa concentração possuem agregados visivelmente associados, bem compactados e homogeneamente distribuídos sobre uma superfície lisa com baixa rugosidade. Já os filmes obtidos com soluções de concentrações superiores possuem os grãos distribuídos sobre a superfície de forma mais aleatória, logo, a superfície é mais rugosa.

Essas observações permitem concluir que a concentração da solução precursora influencia o filme a nível nanométrico (crescimento do cristalito) e a nível micrométrico (superfície) (BANETO et al., 2014).

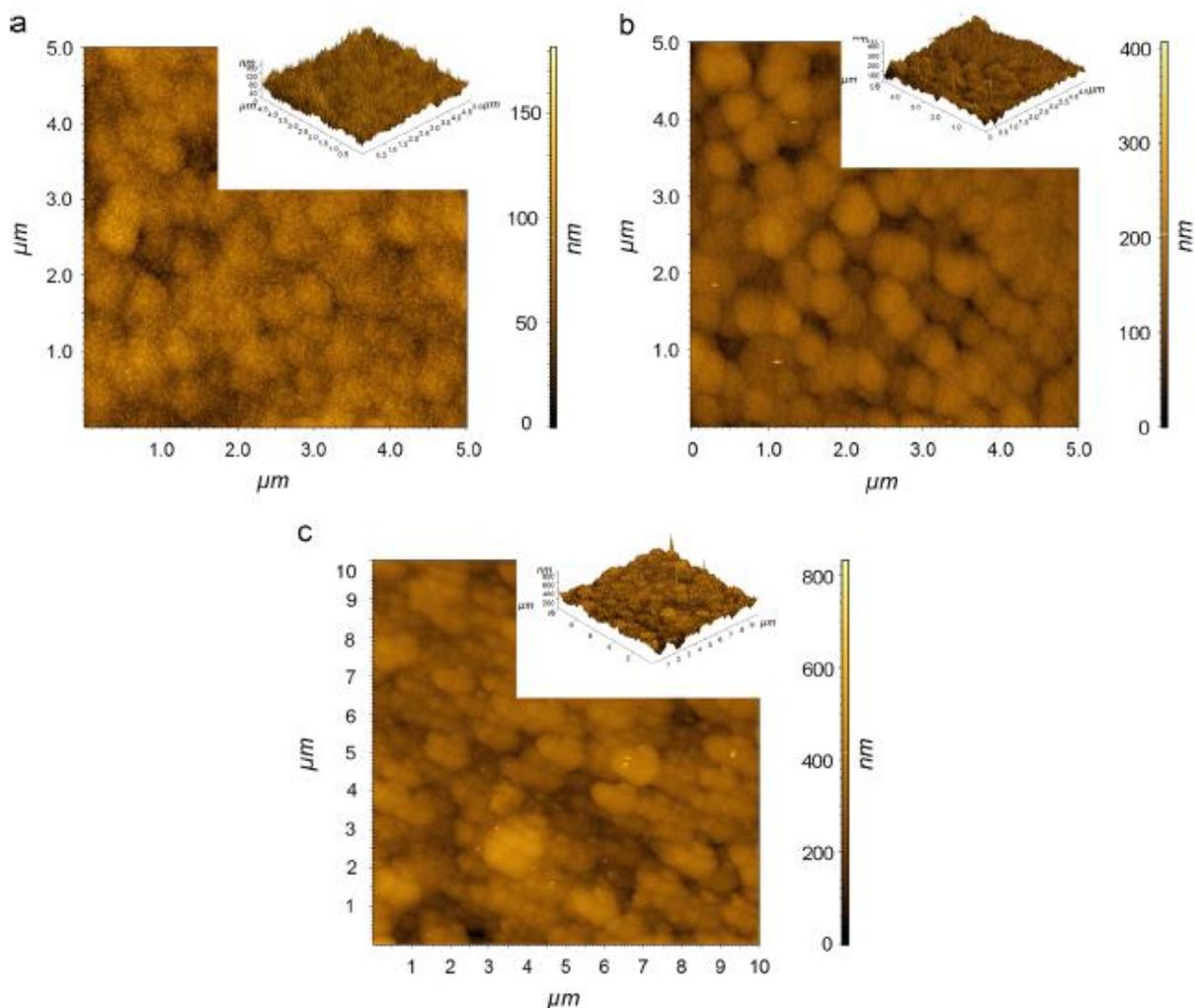


Figura 2-10 - Microscopias obtidas através de AFM dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise após recozimento com concentração 0,05 (a), 0,1 (b) e 0,2 M (c) (BANETO et al., 2014).

Sreedhar et al. (2016) depositaram filmes de ZnO sobre substrato de vidro em temperatura ambiente com diferentes concentrações do dopante Cu (0; 5,1; 6,2 e 7,5% at.) através da técnica de pulverização catódica durante 40 minutos.

Através da análise morfológica dos filmes (Figura 2-11) por AFM foi possível observar que a dopagem dos filmes de ZnO com Cu teve um significativo impacto no tamanho de grão e na rugosidade da superfície dos filmes, o que pode ocasionar uma deformação na estrutura.

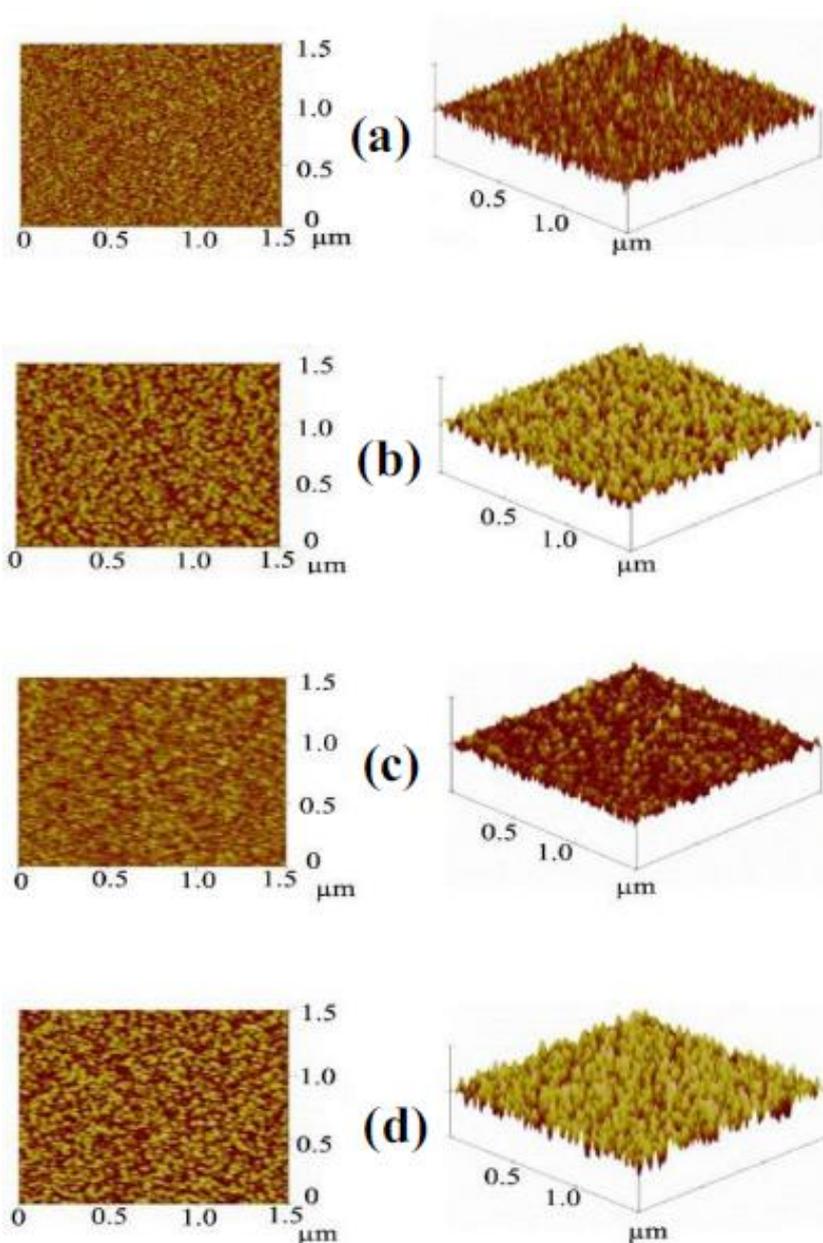


Figura 2-11 - Imagens obtidas por AFM para os filmes de ZnO dopados com Cu com: (a) Cu 0 (b) Cu 5,1 (c) Cu 6,2 e (d) Cu 7,5% at. (SREEDHAR et al., 2016).

Os filmes de ZnO intrínseco (Figura 2-11 a) apresentam superfície lisa e grãos perpendiculares a superfície do substrato em formato de agulha, onde o tamanho médio de grão é de 20,0 nm e a rugosidade da superfície é de 1,6 nm. Há um crescimento tanto do tamanho de grão como da rugosidade da superfície para os filmes dopados com 5,1% at. (Figura 2-11 b) para 40,0 e 3,4 nm, respectivamente. O crescimento no tamanho do grão e na rugosidade, ocasionados pela dopagem com cobre, podem ser atribuídos pela formação de aglomerados resultado da agregação dos grãos menores. No entanto, filmes dopados com 7,5% at. reduziram o tamanho do grão para 35,0 nm e a rugosidade da superfície para 2,0 nm (Figura 2-11 d). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Tamanho médio de grão e rugosidade dos filmes de ZnO intrínseco, ZnO:Cu 5,1% at. e ZnO:Cu 7,5% at., obtidos por Sreedhar et al. (2016).

	ZnO intrínseco	ZnO:Cu 5,1% at.	ZnO:Cu 7,5% at.
Tamanho médio de grão (nm)	20,0	40,0	35,0
Rugosidade (nm)	1,6	3,4	2,0

Pode-se constatar através dos resultados obtidos que o dopante cobre tem grande influência no tamanho de grão e na rugosidade da superfície dos filmes de ZnO intrínseco (SREEDHAR et al., 2016).

Tarwal et al. (2014) depositaram filmes de ZnO dopados com Cu sobre substrato de vidro, através da técnica de spray-pirólise com concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20% at. A análise morfológica dos filmes realizada através de MEV e EDS é apresentada na Figura 2-12.

Todos os filmes apresentam morfologia compacta, uniforme e nanocristalina. A Figura 2-12 (a) apresenta o MEV dos filmes de ZnO intrínseco, observa-se que eles apresentam distribuição uniforme dos grãos esféricos e dos grãos hexagonais com tamanho de grão de aproximadamente 60-80 nm. Os filmes de ZnO dopados com Cu (Figura 2-12 b-e) apresentam superfície densamente cobertas com grãos uniformes e menores quando comparados com o ZnO intrínseco. Esses filmes são constituídos por grãos finos, que se aglomeram em forma de esfera. O tamanho de grão para os filmes de ZnO dopados com Cu encontram-se na faixa de aproximadamente 50-60 nm.

O EDS do filme de ZnOCu5 (Figura 2-12 f) mostra apenas a presença de Zn, O e Cu, além disso, mostra também que os íons de Cu estão substituindo os íons de Zn na matriz ZnO (TARWAL et al., 2014).

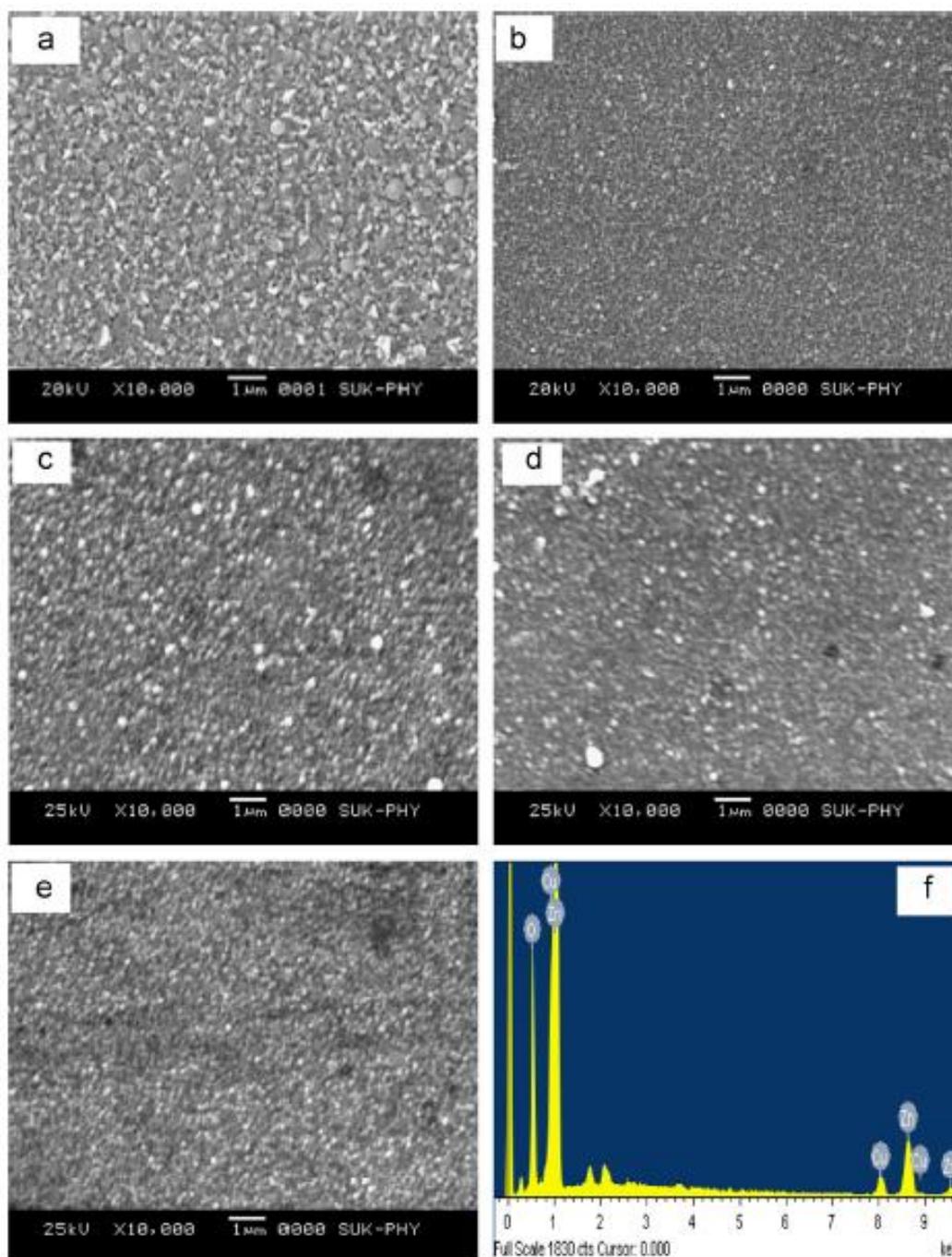


Figura 2-12 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes de ZnO dopados com cobre através a técnica de spray-pirólise. (a) ZnO_{puro} (b) Cu 5 (c) Cu 10 (d) Cu 15 (e) Cu 20% at. f) EDS do ZnO:Cu 5% at. (TARWAL et al., 2014).

Através de análise de difração de raios X constata-se que os filmes de ZnO são, em geral, policristalinos com orientação preferencial ao longo do eixo c, que é perpendicular a superfície do substrato, e que possuem estrutura hexagonal da wurtzita. A orientação e a intensidade dos picos dos filmes de ZnO são fortemente influenciadas pela solução precursora e pela temperatura de tratamento térmico.

Chaitra, Kekuda e Mohan Rao (2017), depositaram filmes de ZnO sobre substrato de vidro através da técnica sol-gel *spin-coating* nas temperaturas de 300, 400 e 500°C. A

Figura 2-15 apresenta o difratograma de raios X dos filmes de ZnO com diferentes temperaturas de recozimento.

Pode-se observar que os filmes são policristalinos com orientação preferencial ao longo do plano (002) e que possuem estrutura hexagonal da wurtzita. A intensidade dos picos de difração aumenta com a temperatura de recozimento, o que indica que a cristalinidade dos filmes melhora com o aumento desta temperatura (CHAITRA; KEKUDA; MOHAN RAO, 2017).

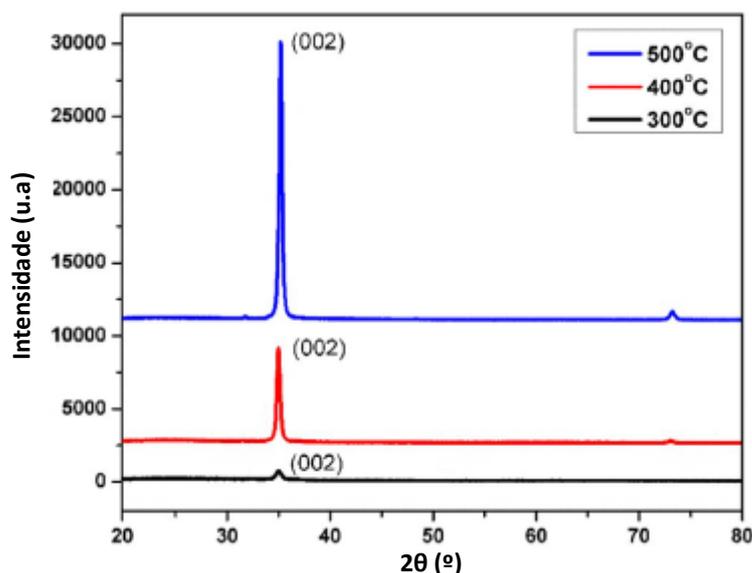


Figura 2-15 - Difratogramas de raios X dos filmes de ZnO depositados por sol-gel em diferentes temperaturas de recozimento (Adaptado de CHAITRA; KEKUDA; MOHAN RAO, 2017).

Benramache, Rahal e Benhaoua (2014) depositaram filmes de ZnO sobre substrato de vidro através da técnica de spray-pirólise ultrassônica. Foram preparadas duas soluções precursoras através da dissolução de acetato de zinco $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ em etanol e metanol. A Figura 2-16 apresenta os

difratogramas de raios X dos filmes depositados a 350°C (BENRAMACHE; RAHAL; BENHAOUA, 2014).

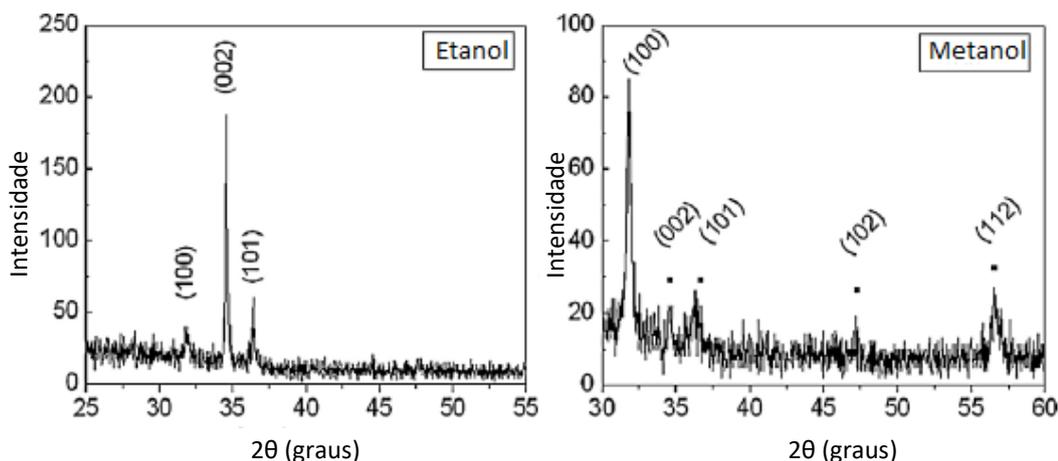


Figura 2-16 - Difratogramas de raios X para os filmes de ZnO obtidos a partir de solução utilizando etanol e metanol como solvente na temperatura de 350°C (Adaptado de BENRAMACHE; RAHAL; BENHAOUA, 2014).

Os picos de difração mais intensos dos filmes de ZnO preparados com etanol e metanol são (002) e (100), respectivamente. A partir disso concluiu-se que os filmes tem orientação preferencial no eixo-c e no eixo-a ao longo dos planos (002) e (100), respectivamente. Tanto os filmes preparados com etanol como os filmes preparados com metanol são policristalinos com estrutura hexagonal da wurtzita. O difratograma obtido corresponde ao grupo espacial $P6_3mc$ (186) (BENRAMACHE; RAHAL; BENHAOUA, 2014).

A análise estrutural realizada por Sreedhar et al. (2016) dos filmes de ZnO dopados com cobre foi realizada através da análise por difratometria de raios X (Figura 2-17). Pode-se observar que todos os filmes possuem estrutura hexagonal da wurtzita com crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002). Não foi possível observar fase secundária referente ao cobre, indicando que a solubilidade do Cu na rede hospedeira ZnO é boa (devido à similaridade do raio atômico Cu^{+2} (0,072 nm) e Zn^{+2} (0,074 nm)). Isso confirma que os íons Cu^{+2} são perfeitamente incorporados na rede hospedeira ZnO, não alterando a estrutura hexagonal da wurtzita do ZnO.

Além disso, foi possível observar que os picos referentes ao plano (002) dos filmes de ZnO dopados com cobre apresentam menor intensidade que os filmes de ZnO intrínsecos (SREEDHAR et al., 2016).

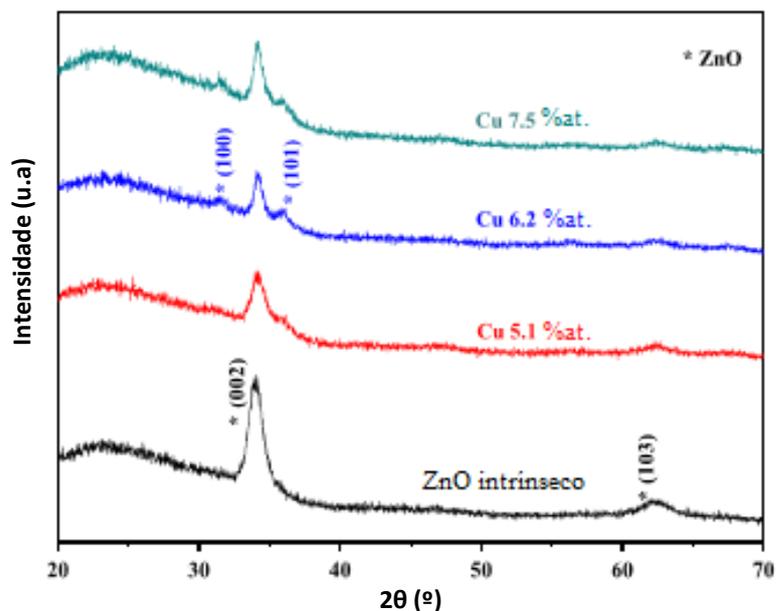


Figura 2-17 - Difratomogramas de raios X dos filmes de ZnO dopados com cobre em diferentes concentrações (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).

Mhamdi et al. (2014) depositaram sobre substrato de vidro através da técnica de spray-pirólise, filmes de ZnO intrínsecos e dopados com 1, 2 e 3% at. de cobre. A análise estrutural foi realizada através de DRX (Figura 2-18). O difratograma de raios X revelou que todos os filmes possuem estrutura hexagonal da wurtzita com orientação preferencial ao longo do eixo-c (002) e possuem apenas a fase do ZnO, o que significa que o cobre ocupou as posições substitucionais, portanto não altera a estrutura hexagonal da wurtzita dos filmes de ZnO. Pode-se observar que os filmes de ZnO dopados com 2% at. de cobre apresentam pico referente ao plano (002) mais intenso que os filmes de ZnO intrínsecos, o que pode indicar que o cobre afeta a cristalinidade dos filmes.

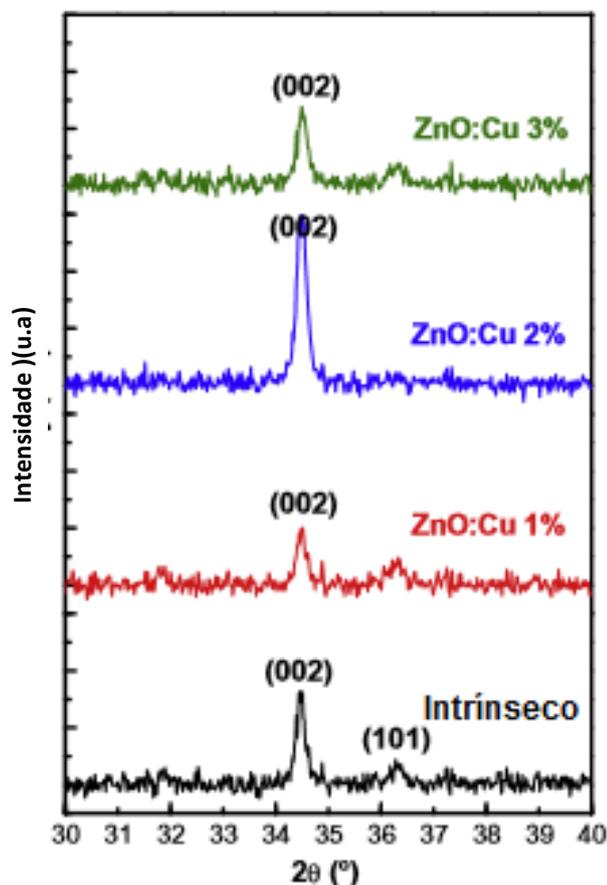


Figura 2-18 - Difractogramas de raios X para os filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Cu depositados pela técnica de spray-pirólise (MHAMDI et al., 2014).

2.3.3- Propriedades Elétricas

O ZnO atrai bastante atenção para uma variedade de aplicações em eletrônica e optoeletrônica, devido ao seu gap ótico elevado. Algumas das vantagens de possuir um elevado gap ótico são: tensões de ruptura mais elevadas, capacidade de sustentar grandes campos elétricos, menor geração de ruído e elevadas temperatura e potência de operação (OZGUR et al., 2005).

DIAS (2005) depositou filmes de ZnO sobre substrato de vidro através da técnica de spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato. A Figura 2-19 apresenta a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de ZnO.

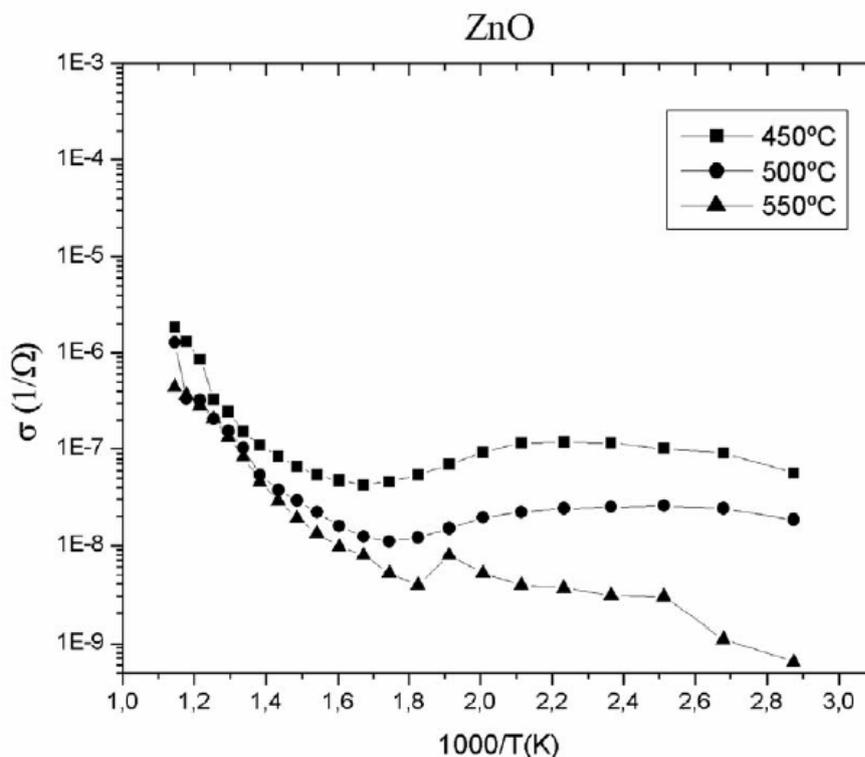


Figura 2-19 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos como depositados por spray-pirólise em função da temperatura de substrato (DIAS, 2005).

Pode-se observar a existência de três regiões, em que a região intermediária pode representar, em algumas situações, o regime de exaustão, isso porque o ZnO é um semicondutor do tipo n. Além disso, pode-se observar também para cada filme as supostas fronteiras entre as regiões de temperaturas elevadas (TA) e baixas (TB). Verifica-se um aumento contínuo da condutividade elétrica com a elevação da temperatura medida para cada uma dessas regiões.

Os valores de fronteiras encontrados para as regiões TA e TB e as respectivas energias de ativação (E_a (A) e E_a (B)) são apresentados na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Valores encontrados de fronteira e energia de ativação para altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos como depositados (DIAS, 2005).

ZnO	TA (°C)	E_a (A) (eV)	TB (°C)	E_a (B) (eV)
450°C	400	0,840	200	0,076
500°C	400	0,679	200	0,016
550°C	315	0,680	227	0,092

As energias de ativação médias para as temperaturas altas e baixas estão apresentadas na Figura 2-20, na qual fica caracterizada a existência de defeitos para o ZnO intrínseco para regiões de altas temperaturas, na média de 0,75 eV, podendo ser caracterizado por vacâncias deixadas pelos íons de oxigênio. E para regiões de baixas temperaturas, os filmes apresentam valores médios de 0,05 eV, que podem estar relacionados com os defeitos, vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e substituição de oxigênio na posição do zinco.

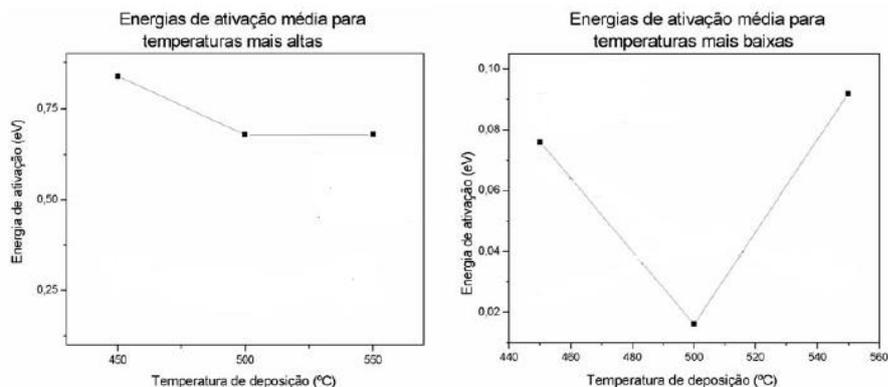


Figura 2-20 - Valores da energia de ativação para as regiões de altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos nas temperaturas de deposição de 450, 500 e 550°C depositados pela técnica de spray-pirólise (Adaptado de DIAS, 2005).

Mhamdi et al. (2014) verificaram que o valor da resistência diminuiu drasticamente com a adição do dopante Cu (Figura 2-21). Pode-se observar que o valor mais baixo de resistência corresponde ao filme dopado com 2% at. de cobre, o que indica a homogeneidade da camada.

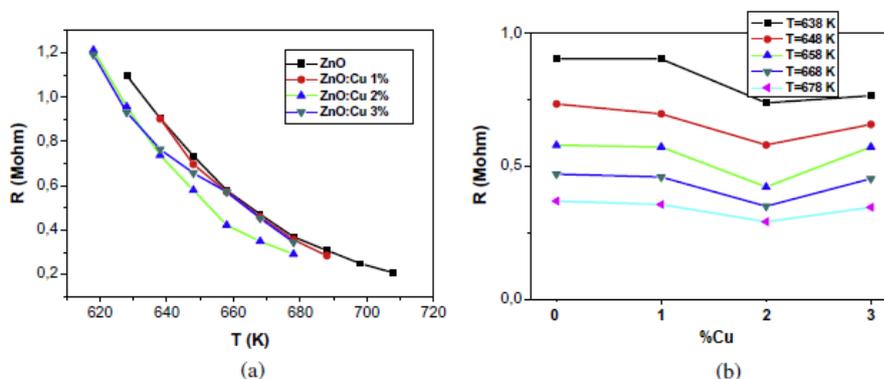


Figura 2-21 - Variação da resistência paralela dos filmes de ZnO:Cu depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas (a) e em diferentes concentrações (b) (MHAMDI et al., 2014).

Sreedhar et. al. (2016) mediram a variação na resistividade elétrica dos filmes de ZnO dopados com cobre através da técnica de 4 pontos à temperatura ambiente. A resistividade elétrica dos filmes de ZnO dopados com Cu tem grande dependência com a concentração de cobre. Observou-se uma diminuição da resistividade dos filmes de ZnO dopados com 5,1%at. em relação aos filmes de ZnO intrínsecos e depois um aumento da resistividade para os filmes dopados com 6,2 e 7,5% at. de Cu. Os filmes de ZnO intrínsecos apresentam resistividade elétrica de $7.10^5 \Omega\text{cm}$, enquanto que os filmes de ZnO dopados com 5,1% at. apresentaram resistividade elétrica de $3,7.10^5 \Omega\text{cm}$ e os filmes dopados com 6,2 e 7,5% at. aumentaram a resistividade elétrica para ordem de $10^8 \Omega\text{cm}$. Resultados semelhantes na variação da resistividade elétrica foi observada por Sahu (2010) em filmes de ZnO dopados com cobre, para filmes depositados por pulverização catódica. Os valores de resistividade encontrados por Sreedhar et. al. (2016) estão apresentados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 - Resistividade dos filmes de ZnO intrínseco, ZnO:Cu 5,1% at., ZnO:Cu 6,2% at. e ZnO:Cu 7,5 % at. obtidas por Sreedhar et al. (2016).

	ZnO intrínseco	ZnO:Cu 5,1% at.	ZnO:Cu 6,2% at.	ZnO:Cu 7,5% at.
Resistividade ($\Omega\text{.cm}$)	$7,0 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$

A diminuição da resistividade elétrica observada para os filmes dopados com 5,1% at. de Cu pode ser atribuída à transferência de buracos dos íons de Zn^{+2} para os íons de Cu^{+2} , localizados nas posições substitucionais, até a rede hospedeira ZnO receber dopagem máxima dos átomos de Cu. Já o aumento da resistividade elétrica dos filmes de ZnO dopados com 6,2 e 7,5% at. de Cu pode ser atribuído à saturação dos íons de Cu^{+2} na rede hospedeira ZnO substituindo os vazios de Zn^{+2} , o que ocasiona a segregação de cobre nos contornos de grão ou nas posições intersticiais de ZnO (SREEDHAR et al., 2016).

2.3.4- Propriedades Óticas

Os filmes de óxido de zinco apresentam boas propriedades óticas, que são fortemente dependentes da temperatura de deposição, concentração da solução precursora e espessura dos filmes. Possuem elevada transmitância ótica, variando

entre 75 e 95%, enquanto que o gap ótico varia de 2,58 a 3,38 eV (BEDIA et al., 2015; BANETO et al., 2014; ALFARO CRUZ et al., 2012; ZAHEDI; DARIANI; ROZATI, 2013; SREEDHAR et al., 2016; MHAMDI et al., 2014).

Bedia et al. (2015) caracterizaram a transmitância ótica dos filmes de ZnO depositados pela técnica de spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato na faixa de comprimento de onda entre 350 e 800 nm. O espectro de transmitância ótica está apresentado na Figura 2-22.

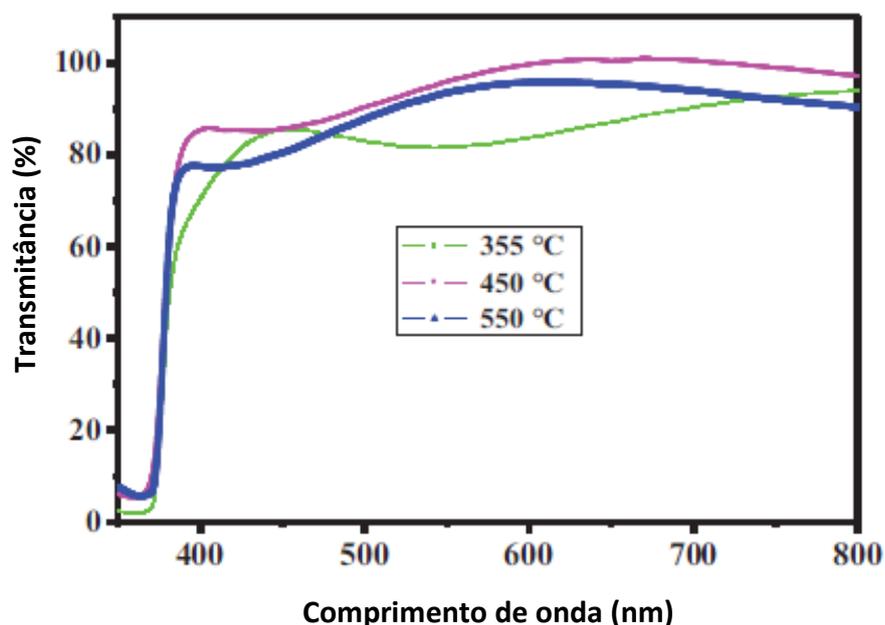


Figura 2-22 - Transmitância ótica dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (Adaptado de BEDIA et al., 2015).

Foi observado em todas as amostras uma grande absorção no UV-VIS e elevada transparência na região do visível. Para todos os filmes, a banda de absorção começou em torno de 375 nm. Na região do visível, todos os filmes apresentam transmitância média elevada, em torno de 80%. Não há a presença de franjas, geralmente relacionadas com o fenômeno de interferência, nos espectros dos filmes. Com aumento da temperatura de substrato durante o processo de crescimento dos filmes, a transmitância ótica das amostras também aumenta, devido a melhoria da qualidade das camadas. Mesmo que a transmitância alcance um nível elevado, é limitada por uma refletância de superfície constante, encontrada abaixo de 10% na região do visível para os filmes de ZnO (BEDIA et al., 2015).

A Figura 2-23 apresenta o coeficiente de absorção ótico, como uma função do comprimento de onda dos filmes depositados em diferentes temperaturas. É possível observar que todos os filmes apresentam boa qualidade e estreita banda de absorção. A banda de absorção encontra-se em torno de 375 nm, sendo que as amostras depositadas com temperaturas de substrato mais elevadas têm suas bordas de absorção deslocadas para comprimentos de onda mais curtos.

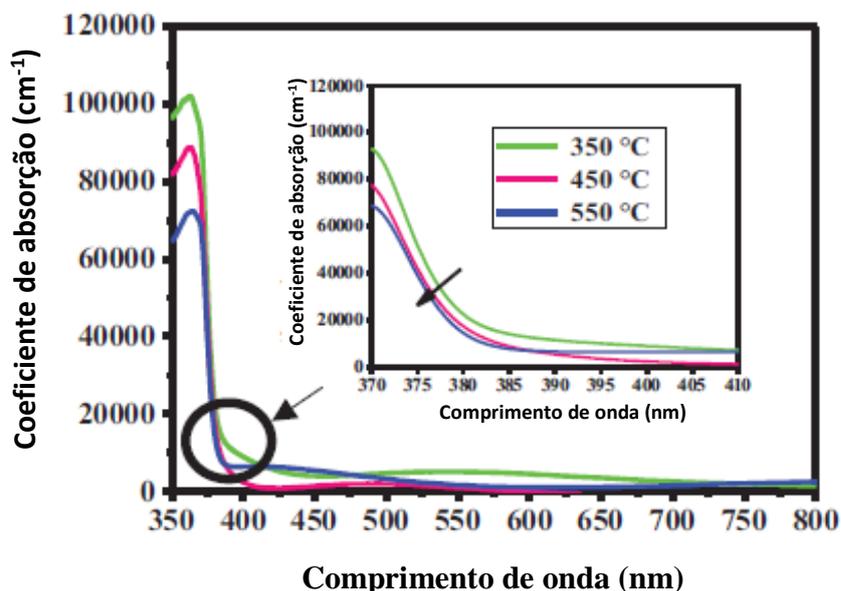


Figura 2-23 - Coeficiente de absorção dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (Adaptado de BEDIA et al., 2015).

Os valores de gap ótico foram calculados através de extrapolação da retas do gráfico $(ahv)^2$ versus hv , apresentados na Figura 2-24. O deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda menores indica que o gap ótico aumenta com o aumento da temperatura de substrato.

O gap ótico dos filmes de ZnO depositados entre 350 e 550°C variou entre 3,28 a 3,30 eV, a partir disso conclui-se que o gap ótico aumenta com aumento da temperatura de substrato (BEDIA et al., 2015).

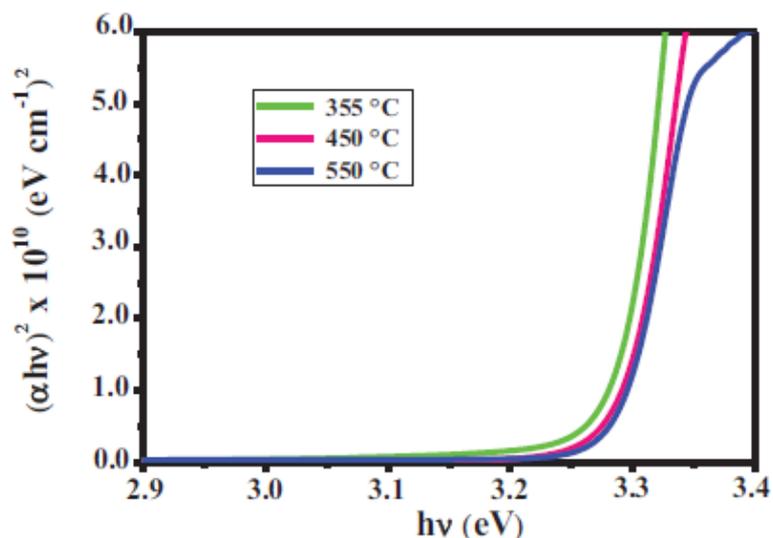


Figura 2-24 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato (BEDIA et al., 2015).

Baneto et al. (2014) observaram que com aumento da concentração da solução precursora a transmitância ótica diminuiu de 95 para 75 % (Figura 2-25), para os filmes depositados com concentração de 0,05 e 0,20 M, respectivamente. Além disso, o gap ótico também diminuiu com aumento da temperatura, os gaps óticos encontrados foram 3,38, 3,34 e 3,31 eV (Figura 2-26) para os filmes com concentração de 0,05, 0,10 e 0,20 M, respectivamente.

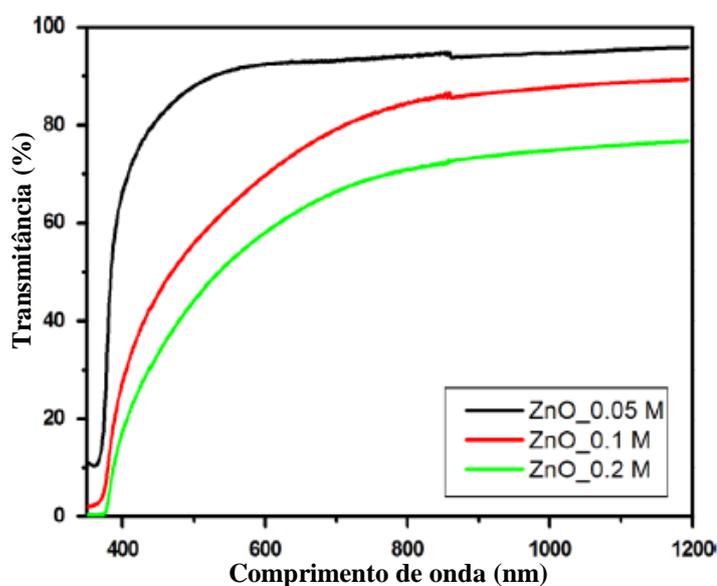


Figura 2-25 - Transmitância ótica para os filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com soluções precursoras com diferentes concentrações (Adaptado de BANETO et al., 2014).

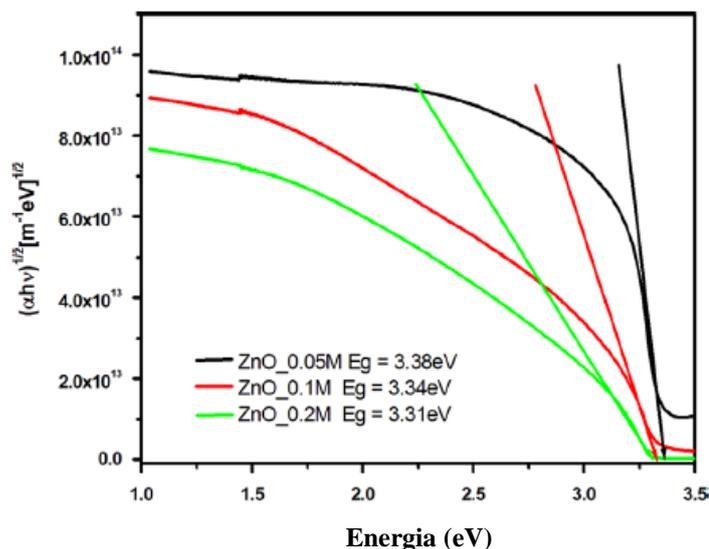


Figura 2-26 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com soluções precursoras com diferentes concentrações (Adaptado de BANETO et al., 2014).

Alfaro Cruz et al. (2012) prepararam filmes de ZnO utilizando o método sol-gel através da técnica *dip-coating* sobre substrato de vidro a 150°C. Foram obtidos filmes finos com 1, 2, 3 e 4 camadas. Eles observaram que com aumento do número de camada, a transmitância ótica diminui, a camada 1 apresenta maior transmitância ótica, em torno de 90% (Figura 2-27). Enquanto que o gap ótico variou entre 3,02 a 2,58 eV (Figura 2-28), para os filmes com 1 e 4 camadas, respectivamente.

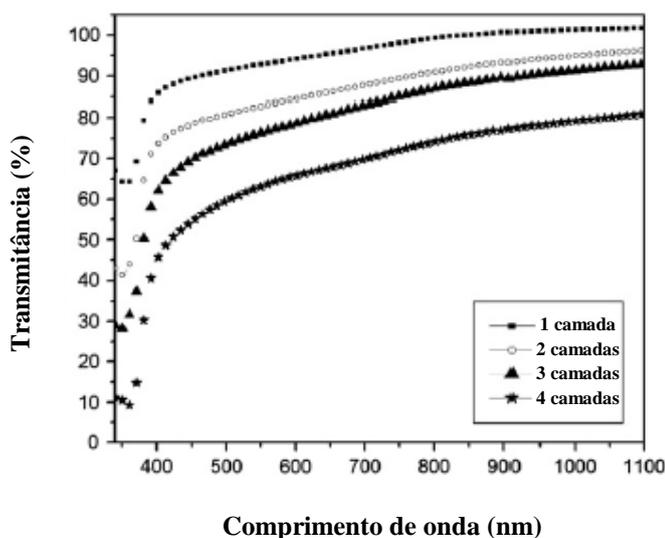


Figura 2-27 - Transmitância ótica dos filmes de ZnO depositados por sol-gel com 1, 2, 3 e 4 camadas (Adaptado de ALFARO CRUZ et al., 2012).

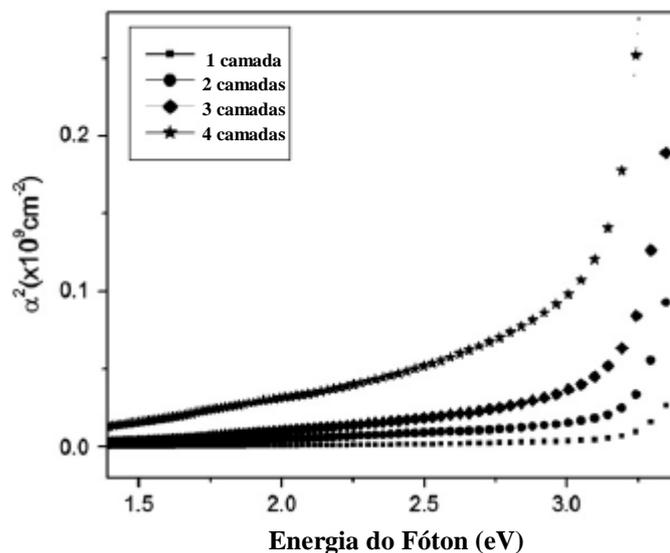


Figura 2-28 - Extrapolação das retas para determinação dos gaps óticos dos filmes de ZnO depositados por sol-gel com 1, 2, 3 e 4 camadas (Adaptado de ALFARO CRUZ et al., 2012).

Zahed, Dariani e Rozati depositaram filmes de óxido de zinco por spray-pirólise sobre substrato de vidro com diferentes temperaturas de substrato de 200 a 500°C. O espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente dos filmes de ZnO é apresentado na Figura 2-29.

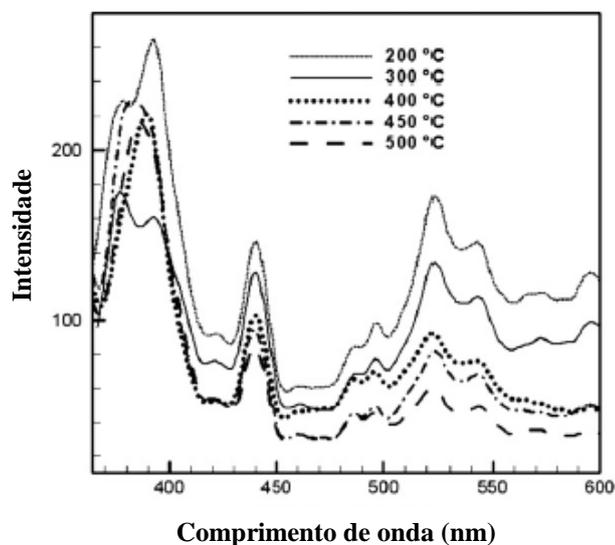


Figura 2-29 - Espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com diferentes temperaturas de substrato com excitação do comprimento de onda de 320 nm (Adaptado de ZAHEDI; DARIANI; ROZATI, 2013).

Podem ser observados três picos principais para todos os filmes: um pico bem definido e de alta intensidade em torno de 385 nm (3,22 eV) e dois picos na região do visível. Uma das emissões no visível é próxima ao azul em 440 nm (2,82 eV) e a outra é mais larga no verde em 522 nm (2,37 eV). A emissão em 385 nm corresponde a uma emissão próxima a banda de absorção (ZAHEDI; DARIANI; ROZATI, 2013).

A origem das emissões no visível não foi estabelecida conclusivamente, para cada faixa de emissão há uma série de hipóteses propostas. Huang, He e Yang (2010) sugeriram que o pico de emissão no azul em torno de 440 nm (2,82 eV) corresponde à transição de elétrons do Zn intersticial para o topo da banda de valência. Vanheusden et al.(1996) propuseram que a banda de emissão fotoluminescente no verde é ocasionada pelas vacâncias de oxigênio no ZnO que formam um nível de doador profundo na banda proibida. Essa luminescência é devida a recombinação do buraco foto gerado com vacâncias de oxigênio ionizadas isoladamente.

A partir do espectro de fotoluminescência na Figura 2-29, pode-se observar que a intensidade dos picos de emissões visíveis diminuiu com o aumento da temperatura de substrato. Isso pode ser devido a diminuição de defeitos e filmes mais estequiométricos com aumento da temperatura. A intensidade do pico de emissão UV é ligeiramente diferente entre 400 e 500°C (ZAHEDI; DARIANI; ROZATI, 2013).

O espectro de transmitância ótica obtido por Sreedhar et al. (2016) para os filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre depositados por pulverização catódica, obtidos na faixa de comprimento de onda entre 300 e 850 nm está apresentado na Figura 2-30. Pode-se observar que os filmes com concentração de dopante inferior a 6,2% at. possuem transmitância maior que 83% na região do visível, enquanto que, a transmitância ótica diminui para 80% para os filmes dopados com 7,5% at. Além disso, observou-se também que o gap ótico diminui de 3,20 para 3,01 eV, para os filmes de ZnO intrínseco e dopados com 7,5% at., respectivamente.

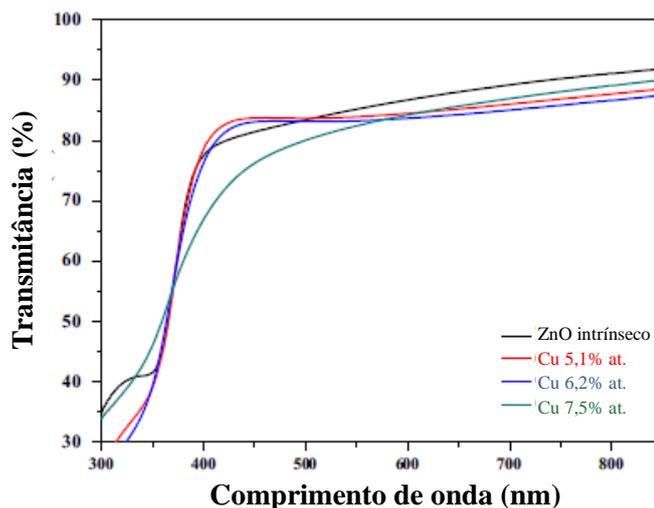


Figura 2-30 - Espectro de transmitância ótica dos filmes de ZnO dopados com cobre com diferentes concentrações (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).

A Figura 2-31 apresenta os espectros de fotoluminescência dos filmes de ZnO dopados com diferentes concentrações de cobre obtidos por Sreedhar et al. (2016).

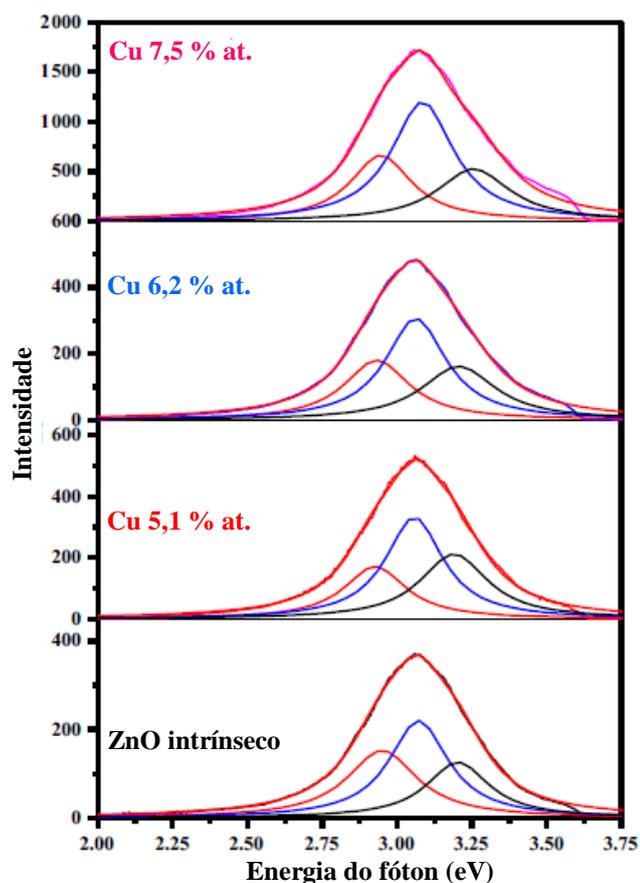


Figura 2-31 - Espectros de fotoluminescência dos filmes de ZnO dopados com cobre em diversas concentrações depositados por pulverização catódica (Adaptado de SREEDHAR et al., 2016).

Foram realizadas medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente para investigação mais detalhada sobre os defeitos intrínsecos existentes nos filmes de ZnO dopados com Cu. Com objetivo de aumentar a fotoluminescência dos filmes de ZnO, variou-se o nível de dopagem entre 5,1 e 7,5% at.. Os espectros de fotoluminescência dos filmes de ZnO dopados com cobre foram registrados aplicando uma intensidade de potência de laser de 2,63 mW utilizando laser He-Cd a um comprimento de onda de excitação de 325 nm.

A partir dos espectros de fotoluminescência, foram verificados três picos de emissão no violeta observados em todos os filmes a 2,92 eV (424 nm), 3,06 eV (405 nm) e 3,21 eV (386 nm). Observou-se que, à medida que a concentração de dopante Cu aumenta, as emissões no violeta são observadas mais intensas devido ao aumento do nível de zinco intersticial e às transições entre a banda de condução e o nível de vacância de zinco. As vacâncias de oxigênio estão principalmente relacionadas com a emissão no verde. Sreedhar et al. não observaram emissão no verde, o que revelou que o cobre diminuiu as vacâncias de oxigênio do ZnO. Por outro lado, os espectros indicaram que não houve uma grande variação nas intensidades dos picos de emissão no violeta localizados em torno de 2,92 eV (424 nm) e 3,21 eV (386 nm). Além disso, observou-se que com aumento do dopante Cu, a razão da intensidade de emissão de 3,06 eV (405 nm) para 2,92 eV (424 nm) e 3,06 eV (405 nm) para 3,21 eV (386 nm) aumentou. A razão da intensidade de emissão de 3,06-3,21 eV aumentou de 1,5 para 1,8 com o aumento da concentração de dopante Cu de 0 a 7,5% at., respectivamente.

O que significa, que a melhora da emissão de fotoluminescência para 3,06 eV (405 nm) foi observada com concentração do dopante Cu, devido ao Cu se comportar como um material sensível à emissão na rede hospedeira ZnO (SREEDHAR et al., 2016).

Os espectros de transmitância ótica obtidos por Mhamdi et al. (2014) para os filmes de ZnO intrínseco e dopados depositados por spray-pirólise, na faixa de comprimento de onda entre 300 e 1800 nm, estão apresentados na Figura 2-32. Os filmes apresentam elevada transmitância na região do visível com transmitância variando entre 80 e 90%. Logo, estes filmes possuem boa qualidade ótica devido as baixas dispersões ou perdas de absorção. A refletância diminui enquanto a transmitância aumenta, dependendo da dopagem de Cu. O gap ótico dos filmes

diminui com a adição de dopante de 3,28 para 3,18 eV para os filmes de ZnO intrínseco e dopado com 3% at. de cobre, respectivamente.

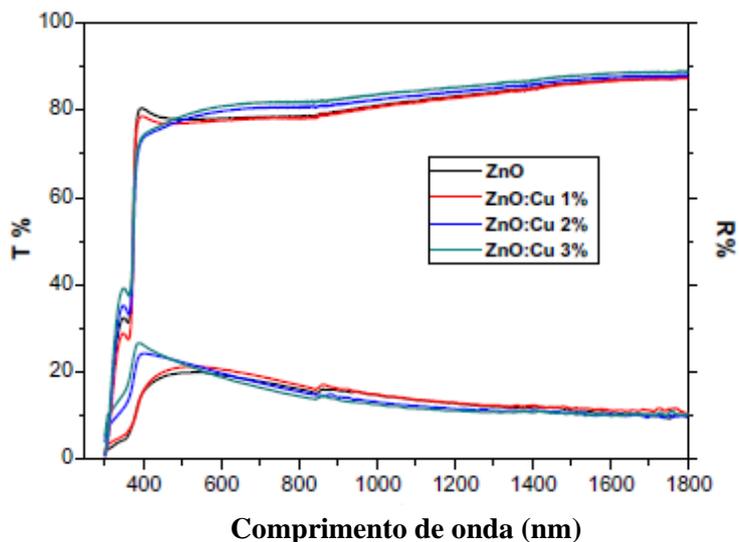


Figura 2-32 - Espectros de transmitância e refletância para os filmes de ZnO intrínsecos e dopados (Adaptado de MHAMD I et al., 2014).

2.4- Métodos de deposição

As propriedades dos materiais que são depositados na forma de filmes dependem do método de deposição. Os métodos de deposição são classificados em três grupos:

- Deposição Física em Fase Vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*): esse tipo de deposição consiste na deposição física onde espécies são arrancadas fisicamente de uma fonte, a partir da fase de vapor, formando assim o filme.
- Deposição Química em Fase Vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*): nesse tipo de deposição a deposição de filmes formados consiste na reação química da solução precursora de um material desejado que é transportado por um gás reativo até a superfície do substrato aquecido.
- Deposição sol-gel: consiste na deposição a partir de precursores líquidos que no meio do processo se transforma em gel (SILVA, 2001).

Serão abordados a seguir os métodos de deposição spray-pirólise, sol-gel e pulverização catódica.

2.4-1. Spray-pirólise

A técnica de spray-pirólise é uma técnica variante do método de deposição química em fase vapor (CVD), que consiste em um bico atomizador por onde é lançada a solução precursora aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc), que contém os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, sobre o substrato previamente aquecido por uma resistência elétrica que é colocada embaixo do suporte do substrato. Além disso, o sistema é composto por um gás pressurizado (por exemplo, o ar) que tem a função de ajudar na atomização da solução sobre a superfície do substrato.

No momento em que a solução chega no substrato ocorre a vaporização dos reagente voláteis e posterior decomposição na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (OHRING, 1991). O esquema típico de deposição por spray-pirólise pressurizado é apresentado na Figura 2-33.

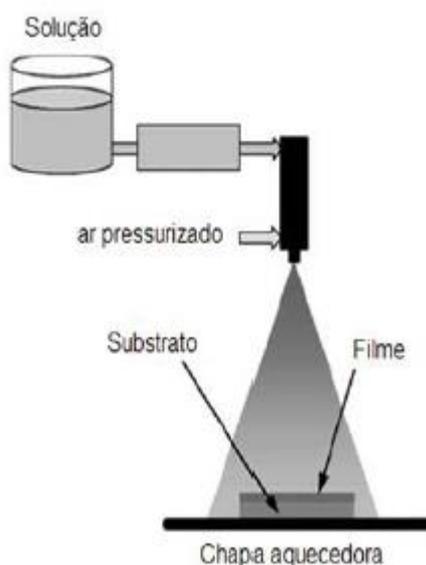


Figura 2-33 - Esquema do método de deposição spray-pirólise (Adaptado de Beckel *et al.*, 2006).

Existem outros tipos de sistemas de spray-pirólise, o que os determinam são os atomizadores que apresentam uma construção diferente para a formação das gotículas. Há o spray-pirólise ultrassônico na qual o atomizador produz comprimentos de ondas curtos através de uma frequência de ultrassom; e o spray-pirólise eletrostático onde a solução é exposta a um alto campo elétrico por meio de eletrodos introduzidos no atomizador (FALCADE, 2010).

O método de deposição por spray-pirólise é relatado por muitos autores, como um método simples, de baixo custo, que apresenta elevada taxa de deposição, boa flexibilidade e viabilidade industrial, sendo considerado um método de alta eficiência (DIAS, 2005; LENG RUBER, 2014; MANHANINI; PAES JR., 2017; MHAMDI et al., 2014; SHEWALE et al., 2013; TARWAL et al., 2014).

Os principais parâmetros do método de deposição por spray-pirólise, são apresentados na Tabela 2-4. Esses parâmetros influenciam o processo de deposição, por isso os mesmos devem ser ajustados para obtenção de filme de boa qualidade. A temperatura do substrato exerce grande influência por se tratar de um processo de vaporização. As gotículas da solução que saem do spray em direção à superfície do substrato devem passar pelo processo da evaporação de modo que somente o precursor, sem o solvente, alcance a superfície do substrato na fase gasosa, ocorrendo a reação química sobre o substrato formando desta forma o filme. Porém o processo nem sempre acontece dessa maneira, pois as gotículas saem do bico atomizador com tamanhos diferentes, conseqüentemente algumas gotas evaporam antes e outras depois de chegarem sobre a superfície. Isso implica de forma negativa na qualidade do filme, pois possibilitará a formação de trincas, superfície rugosa e baixa aderência ao substrato (OHRING, 1991; BECKEL 2006).

Tabela 2-4 - Principais parâmetros do método de deposição de filmes por spray-pirólise.

Parâmetros	Unidades
Temperatura do Substrato - T_s	$^{\circ}\text{C}$
Concentração da solução precursora - C	M
Fluxo da solução - ϕ_s	mL/min
Pressão do gás de arraste - P_g	Kgf/cm ²
Tempo de deposição - t_d	min
Distância entre o bico atomizador e o substrato - d	cm

A concentração da solução precursora influencia na densidade e espessura do filme. Controlar o fluxo da solução é um dos pontos mais importantes na deposição por spray-pirólise visto que ele exerce grande influência na espessura do filme. Quanto maior o fluxo mais solução é lançada por minuto sobre o substrato

aquecido. Dependendo da temperatura a solução evapora rapidamente quase não chegando sobre a superfície, isto em temperaturas mais elevadas. Porém, se a temperatura for baixa a solução pode chegar ainda na forma líquida sobre o substrato. O aumento do fluxo pode provocar o aparecimento de trincas devido ao choque térmico que ocorre quando a solução chega no substrato aquecido. Por sua vez a pressão do gás de arraste é importante para a projeção da solução sobre a superfície do substrato influenciando na formação do filme. O tempo de deposição também interfere na espessura do filme, quanto maior tempo de deposição mais espesso será o filme, principalmente aliado à baixa temperatura de substrato e maior fluxo de solução. A distância entre o bico atomizador e o substrato determina a área de abrangência do spray. Como mostrado na Figura 2-33, o spray lança a solução em forma de um cone. Isto interfere na uniformidade com que a solução vai cobrir a superfície do substrato (OHRING, 1991; BECKEL 2006).

Mhamdi et al. (2014), Tarwal et al.(2014) e Shewale et al. (2013) utilizaram a técnica de spray-pirólise para deposição dos filmes de ZnO:Cu e Dias (2005) e Lengrubber (2014) para deposição de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al-B e Al-N, respectivamente.

2.4-2. Sol-gel

O preparo de filmes de óxido de zinco pelo método sol-gel, utilizando a técnica *dip-coating* é uma alternativa promissora na obtenção de filmes homogêneos, que podem ser formados em temperaturas relativamente baixas, com fácil controle da espessura, excelente controle da estequiometria e baixo custo. A Figura 3-4 Figura 2-34 apresenta um esquema geral dessa técnica.

O processo consiste em dissolver os reagentes de partida (compostos organometálicos) em álcool (etanol, metanol, propanol, etc) formando uma dispersão homogênea de partículas coloidais chamada de sol. Nesta etapa, outros cátions podem ser introduzidos na forma de solução alcoólica ou aquosa de sais (nitrito, acetato) para efeito de dopagem e catalisadores em forma de ácidos (HCl, HF, HNO₃ etc) ou base (NaOH, C₂H₈N₂, etc), a fim de controlar as reações químicas modificando as taxas de reações e crescimento.

Posteriormente é realizado a transferência do sol para o substrato sólido por meio do mergulho (*dip-coating*) do substrato a uma velocidade constante,

geralmente utiliza-se um sistema eletromecânico que permite o controle das velocidades de descida e subida dos substratos e conseqüentemente um revestimento com espessura específica e uniforme.

Após cada etapa de retirada dos substratos do béquer contendo o sol, os mesmos são mantidos por um determinado tempo em temperatura ambiente para a remoção do excesso de solvente por evaporação e/ou escoamento. As soluções ou suspensões de revestimento (sol) se concentram na superfície do substrato graças ao escoamento gravitacional acompanhado por uma intensa evaporação do solvente e colapso do filme formado. Inicialmente ocorre arraste do banho, o qual é diretamente relacionado com sua viscosidade. Posteriormente ocorre a agregação, gelificação e concentração da solução, devido ao escoamento gravitacional e a evaporação do solvente. Por fim, o gel do precursor espalhado sobre o substrato de vidro é submetido ao tratamento térmico com objetivo de obter a fase cristalina desejada (BRINKER; SCHERER, 1990).

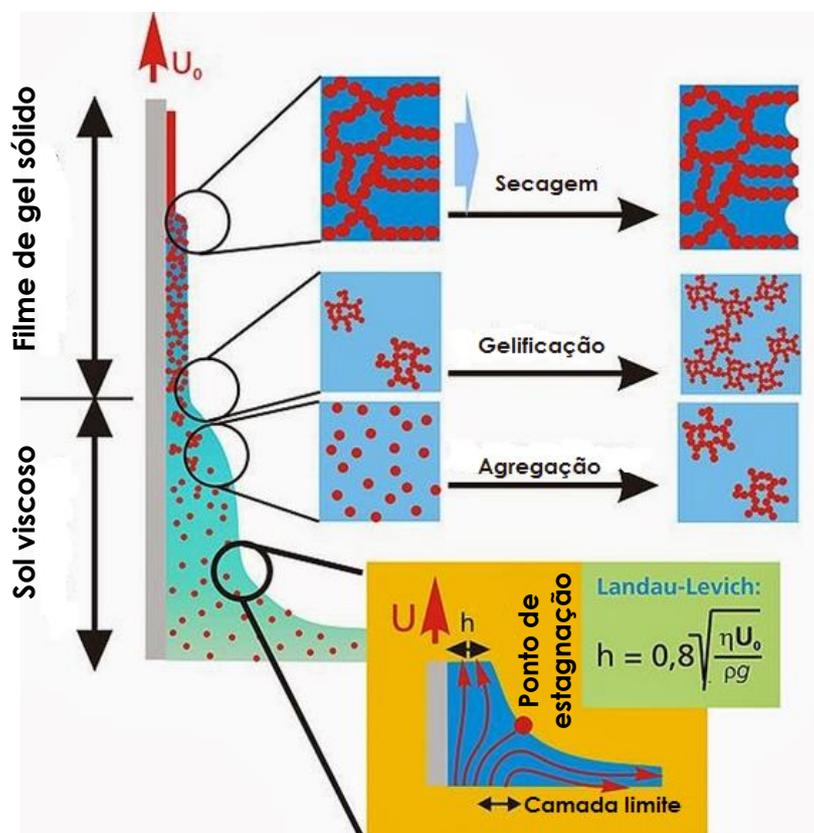


Figura 2-34 - Processo sol-gel (Adaptado de Sol-Gel Science & Technology, 2017).

Banu Bahsi e Oral (2007), Caglar et al. (2009) Lee, Ko e Park (2003) e Natsume e Sakata (2000) realizaram a deposição dos filmes de ZnO:Cu através da técnica de sol-gel.

2.4-3. Pulverização Catódica

A técnica de pulverização catódica é amplamente utilizada para fabricação de filmes finos, além de ser utilizada em diversas indústrias para fins como manufatura de semicondutores, acabamento de superfícies e fabricação de joias. De forma geral, a pulverização consiste na aceleração de átomos ionizados contra a superfície de um material de interesse, de forma que átomos sejam liberados. Esses átomos então são direcionados a um substrato de forma a nuclear e formar um filme (SESHAN, 2007).

A pulverização catódica apresenta vantagens em relação à outras técnicas de deposição. Por ser classificado como Deposição Física por Vapor (DFV), diferentemente das técnicas baseadas em evaporação, é produzido um fluxo de alta energia que permite a deposição de filmes contínuos, densos e com superfície lisa (SESHAN, 2007).

Nesse processo é aplicada uma diferença de potencial entre o alvo (catodo) e o substrato (anodo), de forma a propiciar a formação de um plasma com íons energéticos. Para que haja o desprendimento de átomos da superfície do material alvo, os íons são acelerados em direção ao catodo. Ao se chocarem com o material liberam átomos de sua superfície, através da transferência de momento linear, que são depositados no substrato, além de liberar elétrons que ao se dirigir ao anodo ionizam positivamente o gás, mantendo assim o plasma gasoso. Como gás de pulverização são utilizados gases inertes, o mais utilizado é o Argônio, por possuir massa próxima aos materiais comumente utilizados como revestimento. A pulverização pode ser realizada através de corrente contínua (DC), radiofrequência (RF), que é utilizado em materiais isolantes, e por magneton (SANTANA, 2011; SESHAN, 2007; TAVARES, 1997).

A energia das partículas incidentes é de grande importância, já que necessitam ter uma energia suficiente para desprender os átomos da superfície do material alvo, e não podem ser muito altas de forma que haja a penetração de partículas incidentes no material alvo (TAVARES, 1997).

A técnica de pulverização catódica foi utilizada por Sreedhar et al. (2016) e Wang et al. (2007) para deposição de filmes de ZnO:Cu. A Figura 2-35 ilustra o funcionamento da técnica de pulverização catódica.

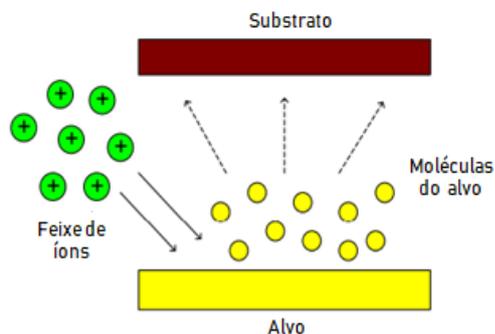


Figura 2-35 - Ilustração do funcionamento da técnica de pulverização catódica (RIBEIRO, 2010).

Foram apresentados na revisão bibliográfica as características do óxido de zinco sendo um bom material hospedeiro para íons cobre que foram utilizados nesse trabalho para produzir filmes que apresentam potencial para serem aplicados como OCT ou em LED, bem como as vantagens oferecidas pela técnica de deposição por spray-pirólise.

CAPÍTULO 3- METODOLOGIA

3.1- Metodologia

Os filmes de ZnO dopados com Cu (ZnO:Cu) foram depositados através da técnica de spray-pirólise sobre substrato de vidro comum. Os parâmetros de deposição foram determinados em função das propriedades esperadas dos filmes.

O fluxograma da Figura 3-1 mostra a metodologia que foi empregada para a obtenção dos filmes de ZnO:Cu e os métodos de caracterização que foram utilizados nas amostras.

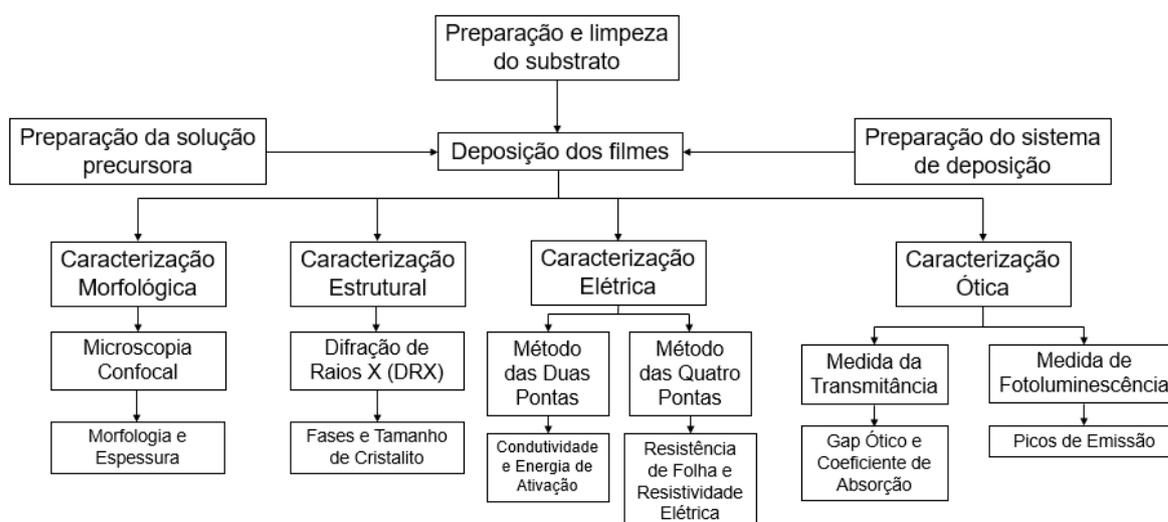


Figura 3-1 - Fluxograma da metodologia empregada na preparação e caracterização dos filmes de ZnO:Cu.

3.1.1- Preparação e limpeza do substrato

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro. As lâminas foram cortadas com auxílio de um cortador caneta de vidro nas seguintes dimensões: 25 x 10 x 2 (mm). Após a preparação dos substratos é necessário realizar a limpeza dos mesmos. Seguem abaixo as etapas que foram realizadas para limpeza do substrato:

- Lavagem com água deionizada e detergente neutro;
- Fervura em água deionizada por pelo menos 15 minutos;

- Após o processo de fervura com as lâminas já resfriadas, as mesmas foram imersas em álcool etílico e foram levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos;
- Por fim, secagem das lâminas com sopro de ar comprimido filtrado.

3.1.2- Preparação da solução precursora

A solução precursora para a preparação de filmes de ZnO foi produzida a partir de uma solução de acetato de zinco $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 0,1 mol/L diluída em água deionizada e álcool isopropílico na proporção de uma parte de água para três partes de álcool (1:3). Para dopagem com cobre foi misturado uma solução de cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na concentração de 0,02 mol/L diluída em água deionizada. Foi adicionado nas soluções aproximadamente 1 mL de ácido acético com finalidade de neutralizar o pH da solução (DIAS, 2005; LENG RUBER, 2014; MANHANINI, 2015; MHAMDI et al., 2014).

A Tabela 3-1 apresenta a quantidade dos reagentes que foram utilizados para preparação de 250 mL das soluções de acetato de zinco e de cloreto de cobre.

Tabela 3-1 - Preparação das soluções de acetato de zinco e cloreto de cobre.

Solução / Reagente	Água deionizada (mL)	Álcool Isopropílico (mL)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)
Acetato de Zinco	62,5	187,5	5,4875	-
Cloreto de Cobre	250	-	-	0,8525

Foram preparados filmes de ZnO intrínseco e dopados com 1, 5 e 10% at. de Cu, que serão nomeadas como ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, respectivamente.

3.1.3- Deposição de filmes por spray-pirólise

Para realização da deposição foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de óxido de zinco dopados com cobre. A Figura 3-2 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise.

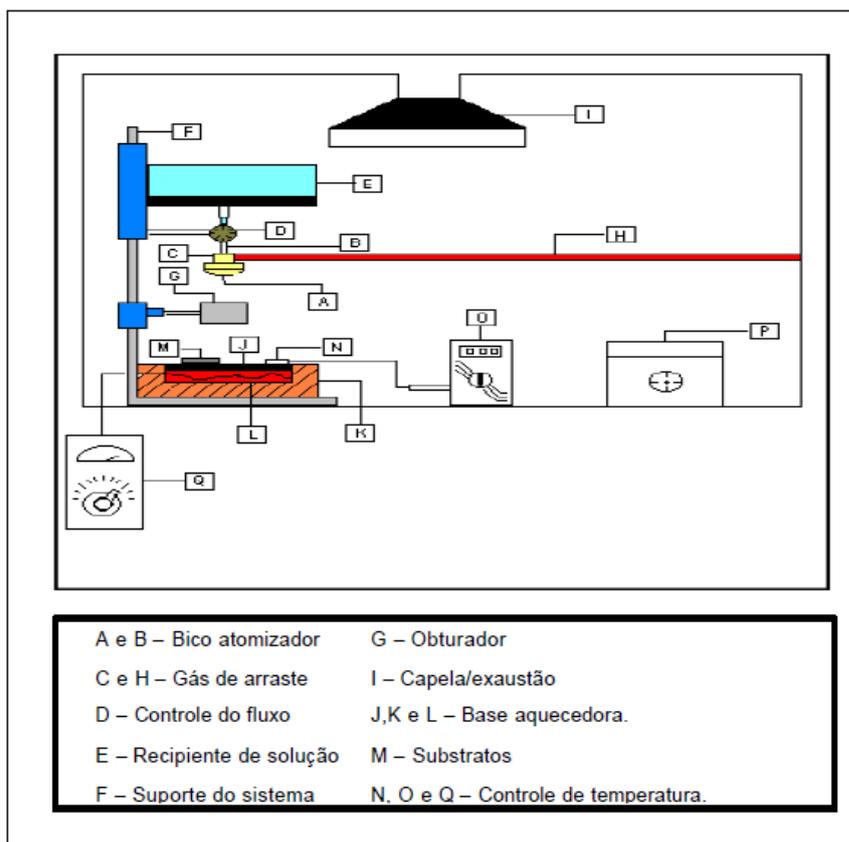


Figura 3-2 - Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (DIAS, 2005).

Como apresentado na Figura 3-2, a solução precursora contendo os elementos de interesse é colocada no recipiente (E). A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Na sua outra entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido através de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação.

Após sair pela extremidade do bico atomizador, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo cônico de ar em alta velocidade. A partir de então, forma-se um spray de forma cônica, composto por gotículas extremamente pequenas de solução que incide verticalmente sobre um substrato (M) aquecido sobre uma base aquecedora (J).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Para que sejam evitados choques térmicos é

feito um pré-aquecimento do substrato sobre a base aquecedora (P). E movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distância entre o bico atomizador e o substrato.

A liberação ou interrupção do spray para o substrato pode ser controlada posicionando-se adequadamente o obturador (G). A leitura da temperatura é feita por um termopar (N) do tipo Cromel-Alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O).

Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

3.1.4- Parâmetros experimentais utilizados

Para a deposição dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com Cu, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3-2.

Para escolha dos parâmetros que foram utilizados, foram consideradas as experiências anteriores realizadas por Dias (2005), Lengruber (2014) e Manhanini (2015).

Tabela 3-2 - Parâmetros para a deposição dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com Cu por spray-pirólise.

Parâmetros	Faixas de valores
Temperatura de substrato	450°C
Gás de arraste	Ar atmosférico
Pressão do gás de arraste	1,5Kgf/cm ²
Substrato	Vidro
Distância do bico atomizador e substrato	25 cm
Fluxo da solução	1,5 mL/min
Concentração da solução	0,1 mol/L
Tempo de deposição	30 min
Concentração de dopante	0, 1, 2, 5 e 10%

3.2- Caracterização dos Filmes de ZnO:Cu

3.2.1- Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X. Nessa técnica a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável, através dela é possível identificar a estrutura cristalina, as fases presentes nos filmes e a orientação preferencial de crescimento dos grãos. Foi utilizado para essa análise o difratômetro de raios X (DRX), de marca Rigaku Ultima IV, disponível no LCFIS/CCT/UENF.

Para a análise dos tamanhos dos cristalitos foi utilizada a equação de Debye-Scherrer (Equação 3-1) (SCHERRER, 1918).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

onde:

k - constante que depende da geometria do cristalino (admitido como 0,9 para cristalito esférico);

λ - comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å);

B_{hkl} - largura de pico a meia altura (FWHM);

θ - ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

3.2.2- Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na observação e análise da superfície e microestrutura dos filmes que foram depositados sobre substrato de vidro. Essa análise foi realizada em um microscópio confocal, modelo OLS400 da Olympus, disponível no LAMAV/CCT/UENF, que fornece imagens de alta resolução com aumento de até 17091 vezes. Através das imagens obtidas foi possível determinar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes causados durante o processo de deposição. As espessuras dos filmes foram determinadas através da análise de suas seções transversais.

3.2.3- Caracterização Elétrica

3.2.3.1- Variação da condutividade elétrica em função da temperatura

Para realização da caracterização elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados, foi analisado o comportamento da condutividade elétrica dos filmes em função da temperatura em que ele se encontra. A energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes é obtida através dos resultados de condutividade.

O sistema que foi utilizado encontra-se na oficina de Filmes Finos do LAMAV/UENF (Figura 3-3). O procedimento consiste em posicionar o filme sobre uma chapa aquecedora localizada no interior de uma câmara. Um sonda de duas pontas foi utilizada para conectar a superfície da amostra e um multímetro digital de alta impedância de entrada (maior que 10 G Ω) modelo HP 34401 A, operando na função de resistência. A temperatura do substrato foi enviada ao controlador através de um termopar tipo K.

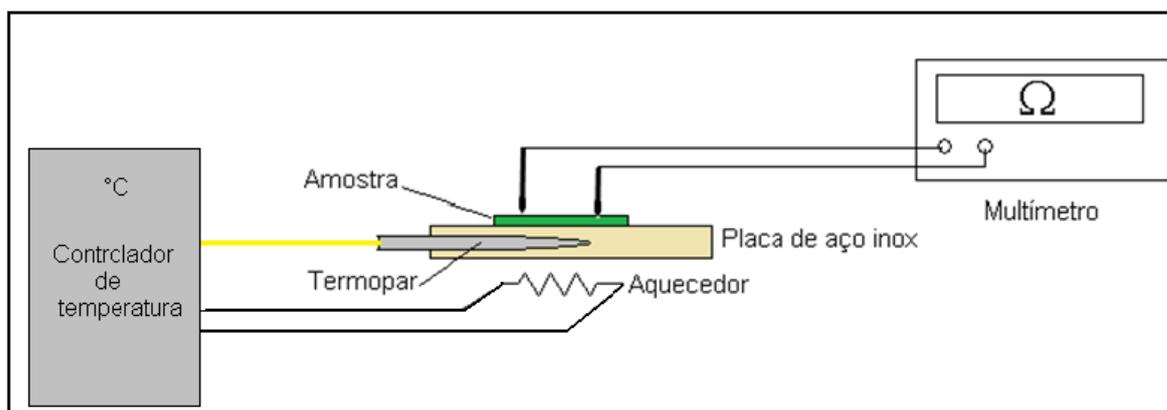


Figura 3-3 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica (ROCHA, 2017).

A condutividade foi calculada através da Equação 3.2:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \cdot \frac{L}{d} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

onde:

$\sigma_{(T)}$ - condutividade elétrica do filme, na temperatura T (S/cm);

$R_{(T)}$ - resistência elétrica, medida na amostra, na temperatura T (Ω);

t – espessura do filme (cm);

L – distância entre as ponteiros da sonda (cm);

d – medida do diâmetro das extremidades das ponteiros (cm).

Como L e d permanecem constantes, por causa da estrutura física do sistema, com L=1 e d=0,1, a Equação 3.2 pode ser escrita como (Equação 3.3):

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \cdot 10 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

A energia de ativação do processo de condução foi calculada com auxílio da equação de Arrhenius (Equação 3.4):

$$\sigma_{(T)} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq. (3.4)}$$

onde:

σ_0 - fator pré-exponencial;

E_a – energia de ativação para transporte de carga;

K – constante de Boltzmann;

3.2.3.2- Resistência de Folha

A resistividade dos filmes foi obtida a partir da resistência de folha que foi medida pelo método das quatro ponteiros colineares (Figura 3-4). O sistema utilizado foi montado a partir de um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação, como mostrado na Figura 3-5. O circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para a alimentação de um potenciômetro e conectores. O sistema está disponível no LAMAV/UENF (Figura 3-6-b).

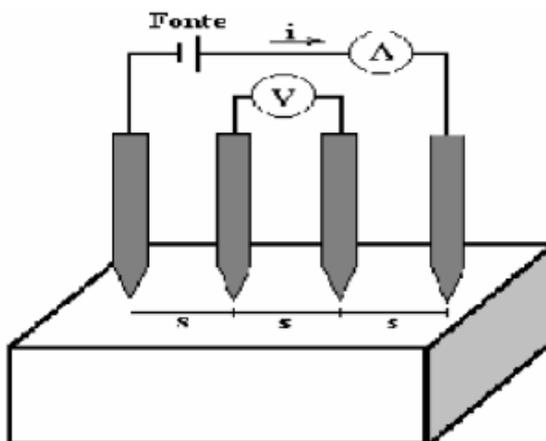


Figura 3-4 - Método das quatro pontas utilizado para medir a resistividade elétrica dos filmes (GIROTTI, E.M., 2003).

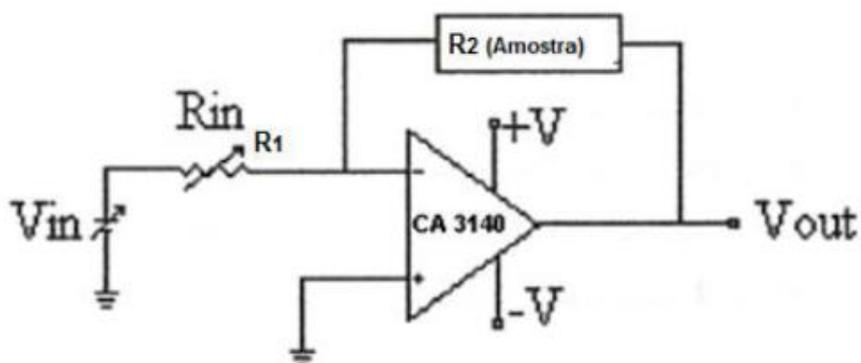


Figura 3-5 - Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade elétrica (MALVINO A.P., 2003).

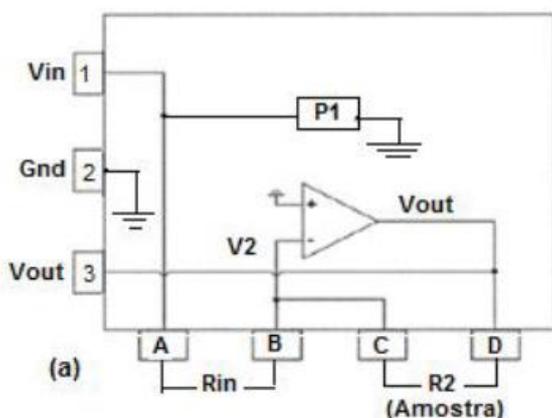


Figura 3-6 - Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado disponível no LAMAV/UENF (SANCHEZ, 2014).

No circuito da Figura 3-6 (a) uma tensão de entrada V_{in} é controlada através do potenciômetro P1, monitorada pelo multímetro digital acoplado aos terminais 1 e 2, excita a entrada inversora através da resistência R_{in} acoplada aos terminais A e B produz uma tensão de entrada inversora V_2 . A tensão de entrada é amplificada para produzir um ganho de tensão V_{out} . A tensão V_{out} realimenta a entrada inversora através da amostra. Este valor de tensão na amostra é monitorado através de outro multímetro digital conectado aos terminais C e D.

A equação de ganho de tensão de um amplificador operacional em configuração inversora ver Figura 3-5 é dada pelas equações 3.5 e 3.6:

$$V_{in} = I_{in} \cdot R_{in} \quad \text{Eq. (3.5)}$$

$$V_{out} = I_{out} \cdot R_2 \quad \text{Eq. (3.6)}$$

Através de tratamentos matemáticos, obtemos a equação 3.7:

$$V_{amostra} = V_{out} = -\frac{R_2}{R_{in}} \cdot V_{in} \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Como R_2 é a resistência do filme ($R_{amostra}$) e utilizando a lei de Ohm:

$$R_{amostra} = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Considerando $l = c$ (Figura 3-7), pode-se determinar a resistência de folha (R_{sh}) pela equação 3.9:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad \text{Eq. (3.9)}$$



Figura 3-7 - Dimensões características do filme (Adaptado de SANCHEZ, 2014).

3.2.4. Caracterização Ótica

3.2.4.1- Medida da transmitância ótica

Para caracterização ótica dos filmes o método utilizado foi o da variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda incidente. A medida do espectro de transmitância ótica dos filmes foi realizada pelo espectrofotômetro de feixe duplo, consistindo em dois feixes de radiação formados no espaço. Um passando pelo substrato de referência (sem o filme depositado) até o transdutor e o segundo feixe, ao mesmo tempo, passa através da amostra (substrato com o filme depositado) até o segundo transdutor. O espectro de transmitância foi obtido por meio do espectrômetro SPEKORD M500 UV-VIS disponível no LCQUI/CCT/UENF. A faixa de comprimento de onda que foi utilizada foi de 300 a 850nm.

3.2.4.2- Cálculo do coeficiente de absorção e gap ótico

As experiências de Pierre Bouguer (1729) e de Johann Heindrich Lambert (1760) destacam-se entre as primeiras investigações sobre a existência entre as intensidades de radiação incidente e transmitida. As observações independentes realizadas por esses dois cientistas que as propriedades associadas ao processo de absorção de luz podem ser enunciadas em termos de duas leis fundamentais:

- A intensidade de luz (monocromática) transmitida por um corpo homogêneo é proporcional à intensidade de luz incidente. Isto é: $I_t = k I_0$.
- A intensidade de luz (monocromática) transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura da camada do corpo homogêneo.

Esta lei é representada pela equação 3.10 (SWINEHART, 1962):

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \quad \text{Eq. (3.10)}$$

onde:

I_t – Intensidade do feixe transmitido;

I_0 – Intensidade do feixe incidente;

α – coeficiente de absorção;

t – espessura do filme.

A relação I_t / I_o chama-se transmitância e é representada pelo símbolo T_x (equação 3.11). Logo:

$$T_x = \frac{I_t}{I_o} \quad \text{Eq. (3.11)}$$

Assim sendo, pode-se escrever a equação 3.12 como:

$$T_x = e^{-\alpha t} \quad \text{Eq. (3.12)}$$

Logo, o coeficiente de absorção (α) pode ser definido através da equação 3.13:

$$\alpha = -\frac{\ln T_x}{t} \quad \text{Eq. (3.13)}$$

A partir dos valores de coeficiente de absorção (α) traça-se a curva de Tauc, onde $h\nu$ é a energia do fóton (eV), calculada a partir da equação 3.14:

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Eq. (3.14)}$$

onde: λ – comprimento de onda (nm).

Após obtenção dos valores de α (coeficiente de absorção) traça-se a curva de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. Através da extrapolação da curva foram obtidos os valores dos “gaps” óticos dos filmes, conforme exemplificado na Figura 3-8.

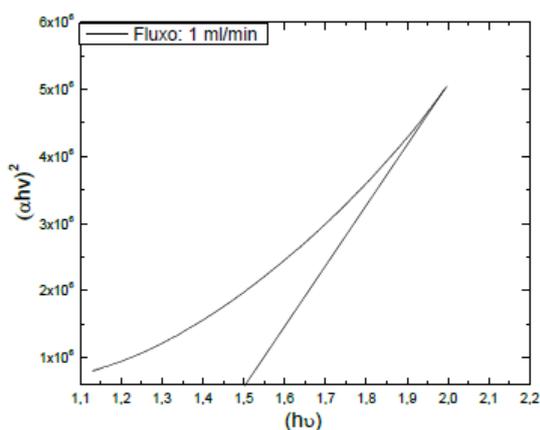


Figura 3-8 - Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para cálculo do “gap” ótico (MANHANINI, 2015).

3.2.4.3- Medida de fotoluminescência

A medida de fotoluminescência foi realizada através de um equipamento chamado espectrofluorímetro. O espectrofluorímetro fornece o comprimento de onda adequado para a obtenção de um espectro de excitação nas amostras e também indica quantos sítios luminescentes contribuem para a emissão.

A realização das medidas de emissão fotoluminescente foram obtidas fixando o comprimento de onda de excitação em 325 nm (SREEDHAR et al., 2016). O espectrofluorímetro que foi utilizado foi o RF-5301PC da Shimadzu que está disponível no LFBM/CBB/UENF.

3.2.5- Número de Mérito

Em condutores transparentes é comum a utilização de número de mérito pela necessidade de otimização das propriedades elétricas e óticas do material em análise. Considerando os valores de transmitância ótica para o ponto intermediário de comprimento de onda para região do espectro visível (550 nm) e a resistência de folha, pode-se utilizar a número de mérito mais utilizada na literatura (Eq. 3.15) (DIAS, 2005; MANHANINI, 2015).

$$N = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T_x} \quad \text{Eq. (3.15)}$$

Onde,

N – Número de mérito

R_{sh} – Resistência de Folha

T_x – Transmitância Ótica

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Caracterização Estrutural

A estrutura cristalina dos filmes produzidos foi analisada por meio de difração de raios X. A Figura 4-1 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes de ZnO intrínseco (ZO) e dopados com cobre (ZC1, ZC5 e ZC10). Através dos difratogramas de raios X e com auxílio do padrão JCPDS #00-036-1451, ver anexo I, pôde-se identificar as fases presentes.

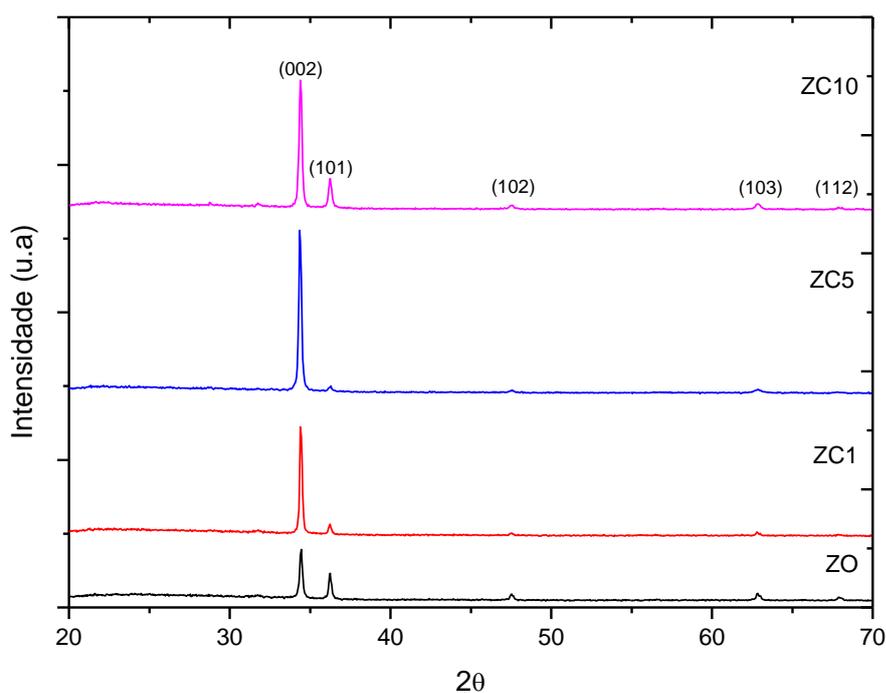


Figura 4-1 - Difratogramas de raios X para os filmes de ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.

Verifica-se que todos os filmes são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita. Os filmes apresentam dois picos principais em $2\theta = 34,422^\circ$ e $36,253^\circ$, referentes as fases ZnO, que correspondem aos picos de orientação (002) e (101), respectivamente. Podem ser observados também 3 picos de baixa intensidade em $2\theta = 47,539^\circ$, $62,864^\circ$ e $67,963^\circ$, também referentes as fases ZnO, que correspondem aos picos de orientação (102), (103) e (112), respectivamente.

Observa-se, em todos os filmes, um forte crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície. Não foi possível observar fase referente ao óxido de cobre nos filmes, o que indica que os íons de cobre ocupam posições substitucionais e não alteram a estrutura hexagonal da wurtzita dos filmes de ZnO. Resultados semelhantes foram encontrados por Narayanan e Deepak (2018), Sreedhar et al. (2016), Mhamdi et al. (2014) e Wang et al. (2007).

Com aumento da concentração de cobre, a intensidade refletida no plano (002) aumenta, o que indica que a incorporação de Cu afeta a cristalinidade dos filmes e que a solubilidade do Cu na rede hospedeira ZnO é boa, possivelmente pelo fato dos íons de cobre Cu^{2+} terem raio iônico (0,072nm) ligeiramente menores que os íons de Zn^{2+} (0,074 nm) (MHAMDI et al., 2014; SREEDHAR et al., 2016).

Pode-se observar que a intensidade do pico (002) do filme ZC10 diminuiu em relação ao filme ZC5, enquanto que a intensidade do pico (101) aumentou. Esse fato sugere que na concentração de 5% at. de dopante cobre o limite máximo de solubilidade dos íons Cu^{2+} na rede hospedeira do ZnO foi atingido. Resultado semelhante foi observado por Wang e colaboradores (2007), que produziram filmes de ZnO intrínseco e dopados com 2,0; 4,4; 6,3; 7,4 e 9,9% at. de cobre através da técnica de pulverização catódica. Eles observaram que houve um aumento da intensidade do pico (002) até 4,4% at. de Cu, para as concentrações superiores, a intensidade do pico passou a diminuir.

Segundo Narayanan e Deepak (2018), a mudança na orientação preferencial dos filmes e/ou as diferentes taxas de crescimento em diferentes direções é correlacionada com a energia superficial dos diferentes planos na estrutura ZnO. Além disso, o processo de nucleação e o subsequente crescimento de grãos que conduzem a formação de filmes mudam com diferentes dopantes e com diferentes concentrações de dopantes. No estágio inicial da formação do filme, os núcleos com várias orientações podem ser formados, mas como o plano (002) tem a energia superficial mais baixa, a perturbação causada pela dopagem com cobre induz o crescimento mais rápido para os cristalitos nesta direção. O aumento da concentração de Cu perturba esse modo de crescimento devido à mudança na termodinâmica da formação do filme. (FUJIMURA et al., 1993).

Foram realizados os cálculos do tamanho dos cristalitos para o pico de maior intensidade dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre. O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado a partir da largura de pico a meia altura do pico

de maior intensidade (002). Pode-se observar nos difratogramas que o pico de maior intensidade encontra-se aproximadamente em $34,4^\circ$. Os valores de B_{hkl} ou (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg (θ) foram encontrados com auxílio de software, por meio do traçado de gaussianas (Figura 4-2).

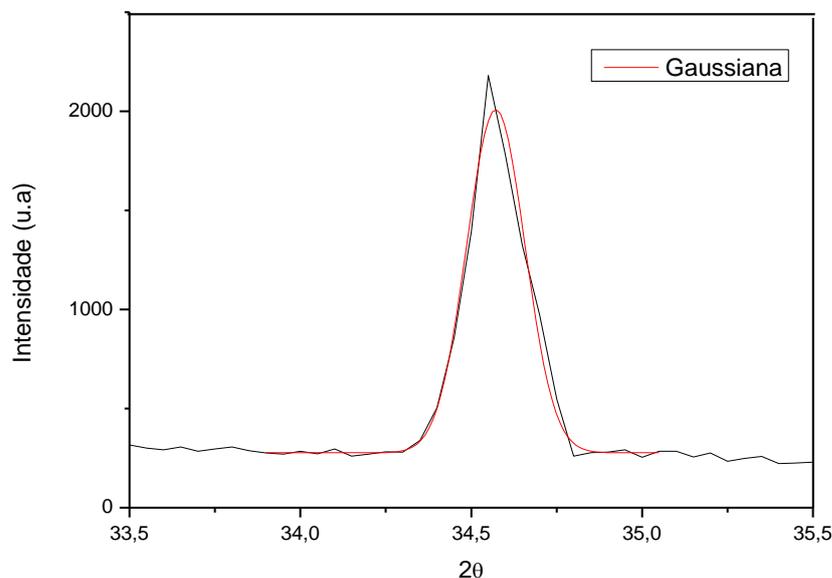


Figura 4-2 - Curva gaussiana traçada no pico de maior intensidade do difratograma de raios X do filme ZO.

A Tabela 4-1 apresenta os valores dos tamanhos de cristalito dos filmes. Todas as amostras obtidas apresentaram tamanho de cristalito inferior a 50,70 nm, o que comprova a característica nanométrica dos grãos, tamanho favorável para aplicação desejável. O aumento do tamanho do cristalito observado com a incorporação de dopante, pode estar associado à diminuição da segregação de impurezas nos contornos de grãos, devido a boa solubilidade do dopante Cu na rede hospedeira do ZnO (LENGRUBER, 2014; SREEDHAR et al., 2016).

Tabela 4-1 - Tamanho médio de cristalito e largura de pico a meia altura (FWHM) para filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
FWHM $\beta_{(002)}$	0,2005	0,1806	0,1864	0,1641
Tamanho de cristalito D(nm)	41,60	46,08	44,66	50,70

Narayanan e Deepak (2018) que produziram filmes de ZnO intrínseco e dopados com 1, 2, 3 e 4% at. por spray-pirólise, também obtiveram tamanho de cristalito na escala nanométrica. O tamanho máximo de cristalito obtido foi 31,22 nm correspondendo ao filme de ZnO dopado com 2% at. de cobre.

4.2- Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada com auxílio do microscópio confocal a laser modelo OLS4000/Olympus, para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de ZnO intrínseco e dopados. As micrografias em 3D dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise são apresentados nas Figuras 4-3 até 4-6, respectivamente. As micrografias de topo dos mesmo filmes são apresentadas nas Figuras 4-7 até 4-12.

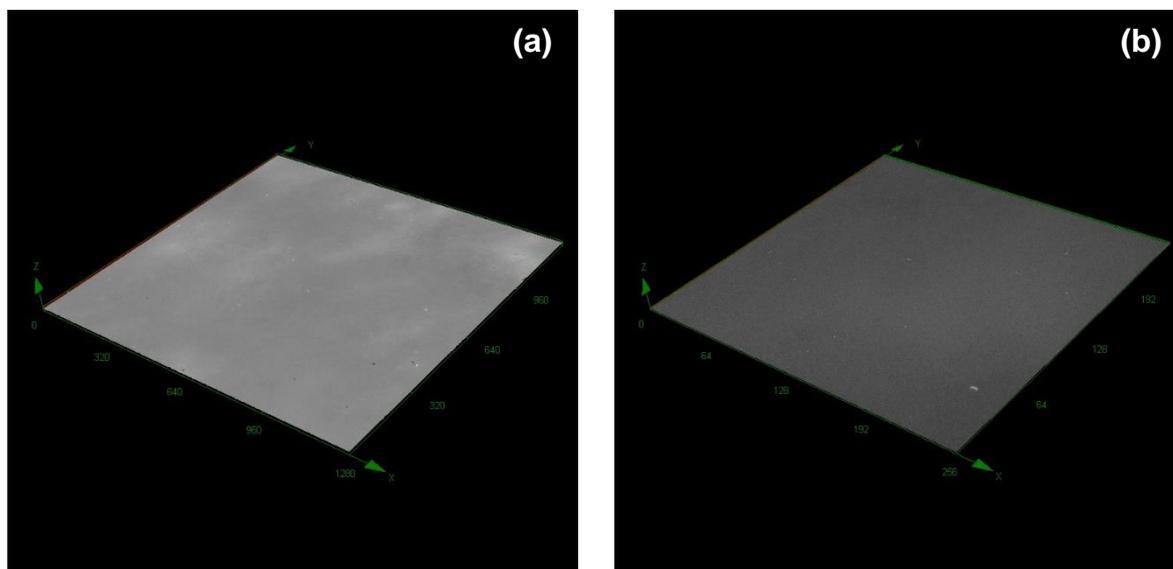


Figura 4-3 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZO depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.

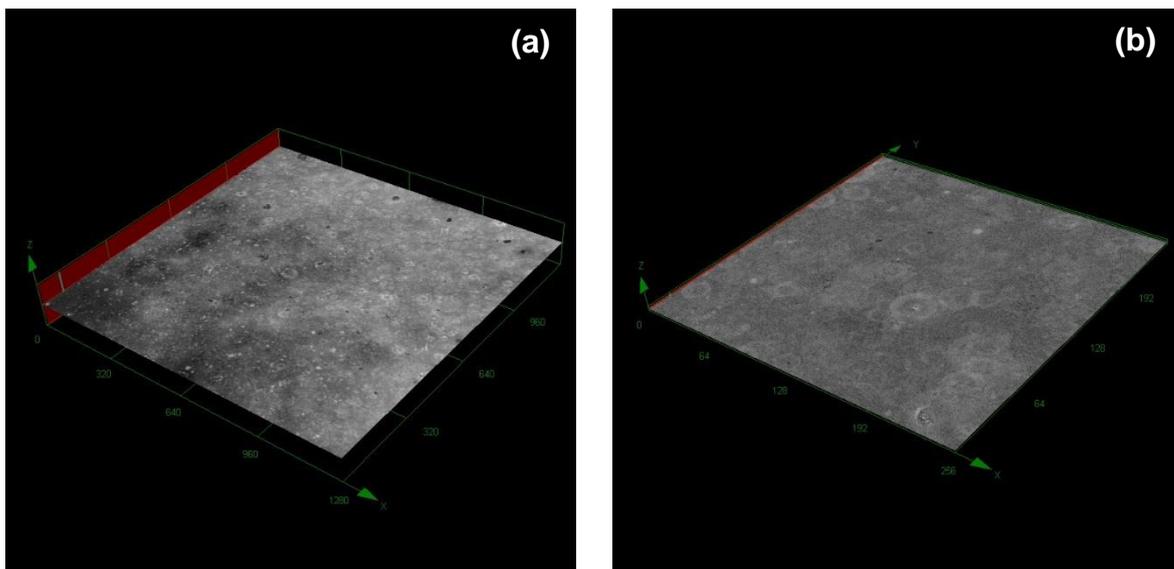


Figura 4-4 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC1 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.

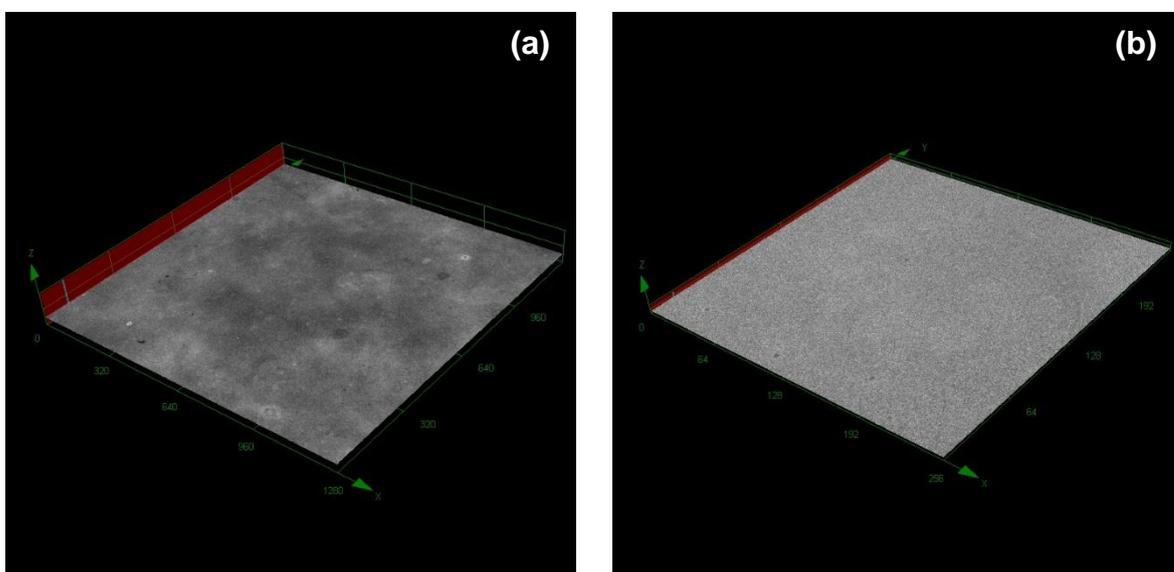


Figura 4-5 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC5 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.

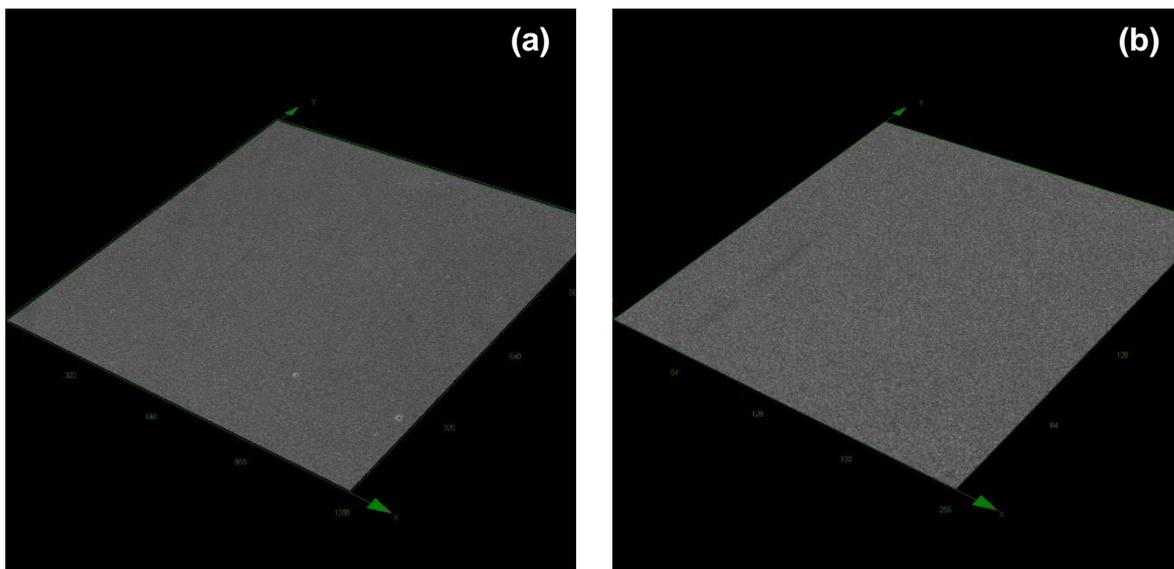


Figura 4-6 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC10 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075 x (b), respectivamente.

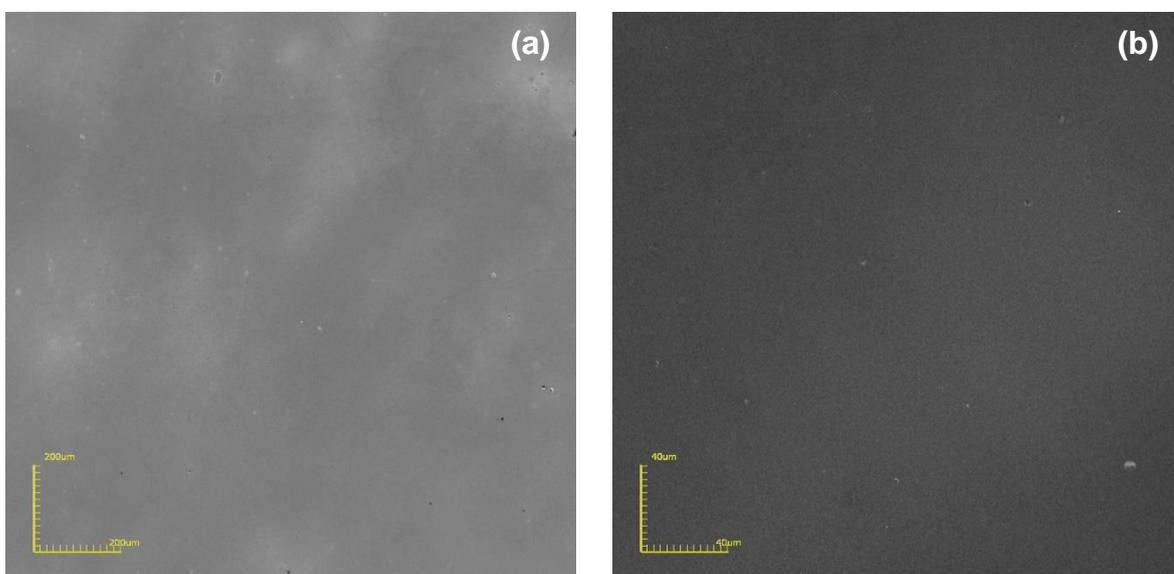


Figura 4-7 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZO depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.

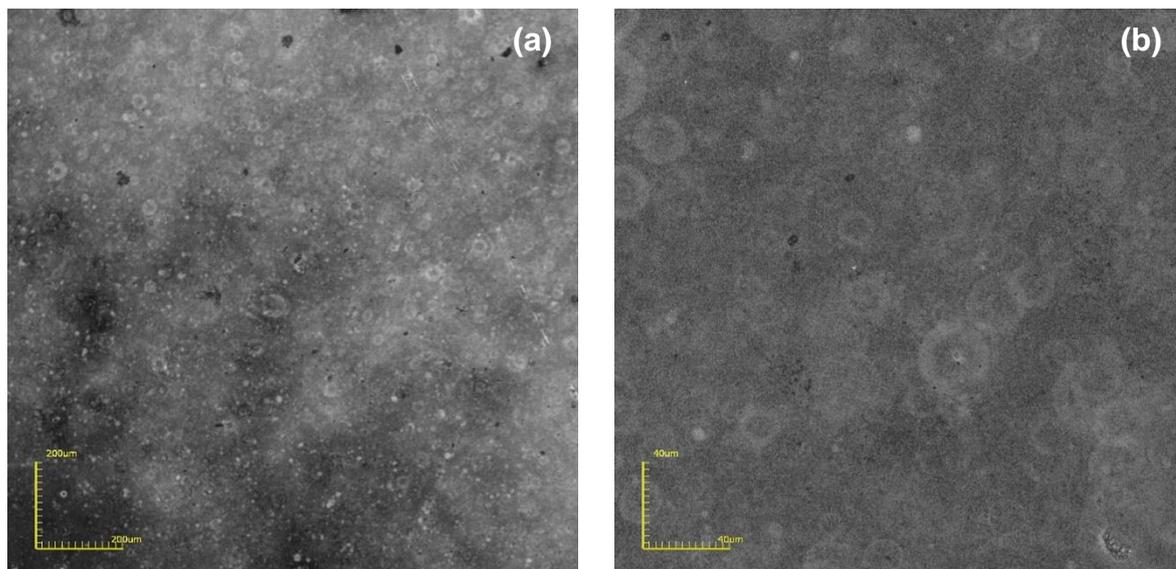


Figura 4-8 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC1 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.

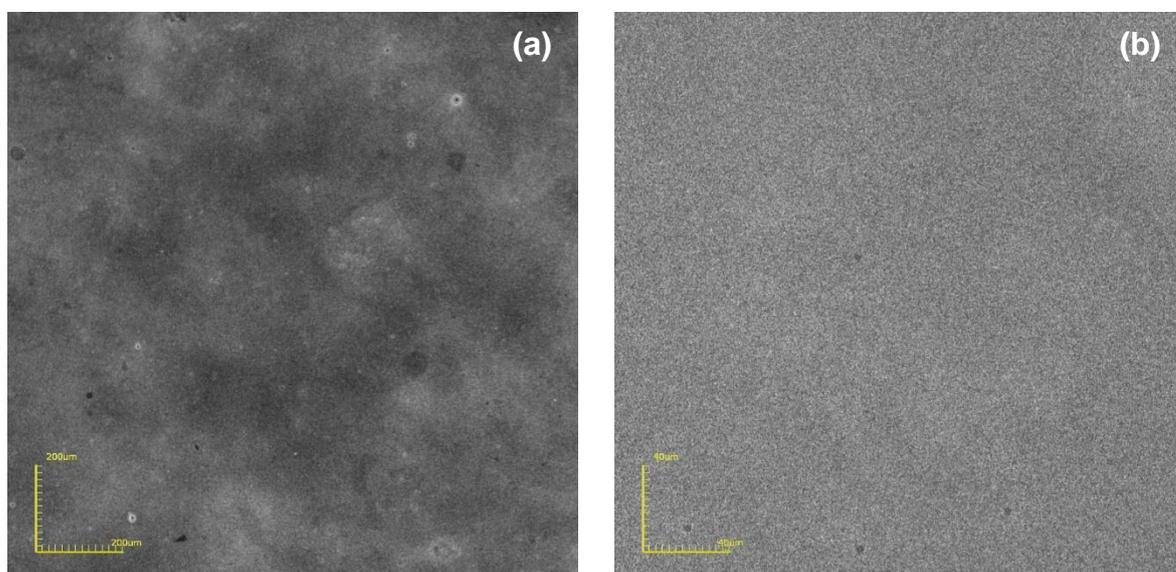


Figura 4-9 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC5 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.

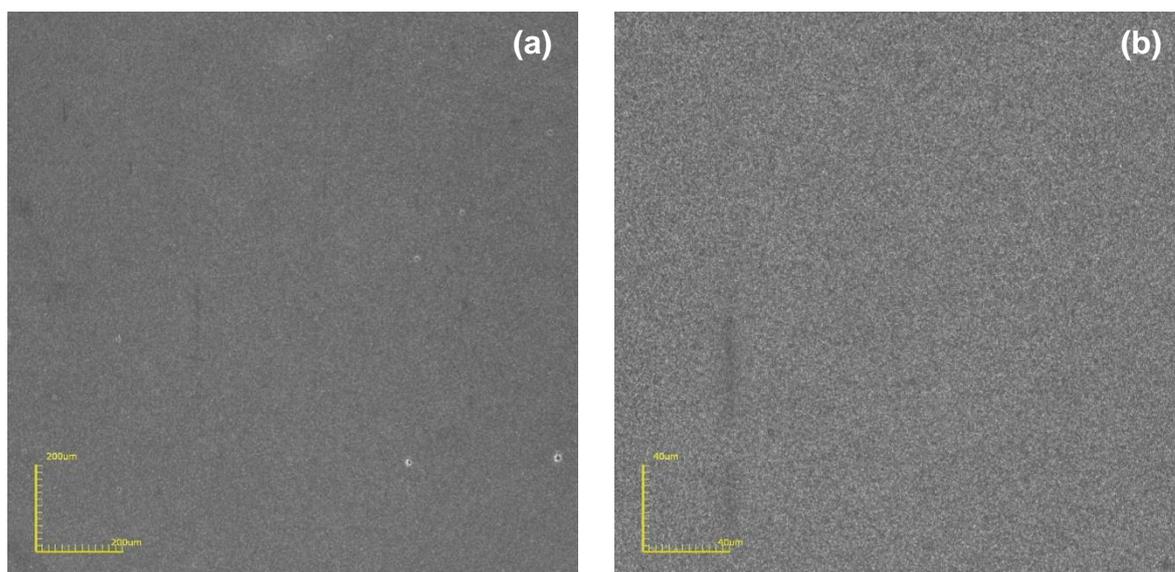


Figura 4-10 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes ZC10 depositados por spray-pirólise, com aumento de 216x (a) e 1075x (b), respectivamente.

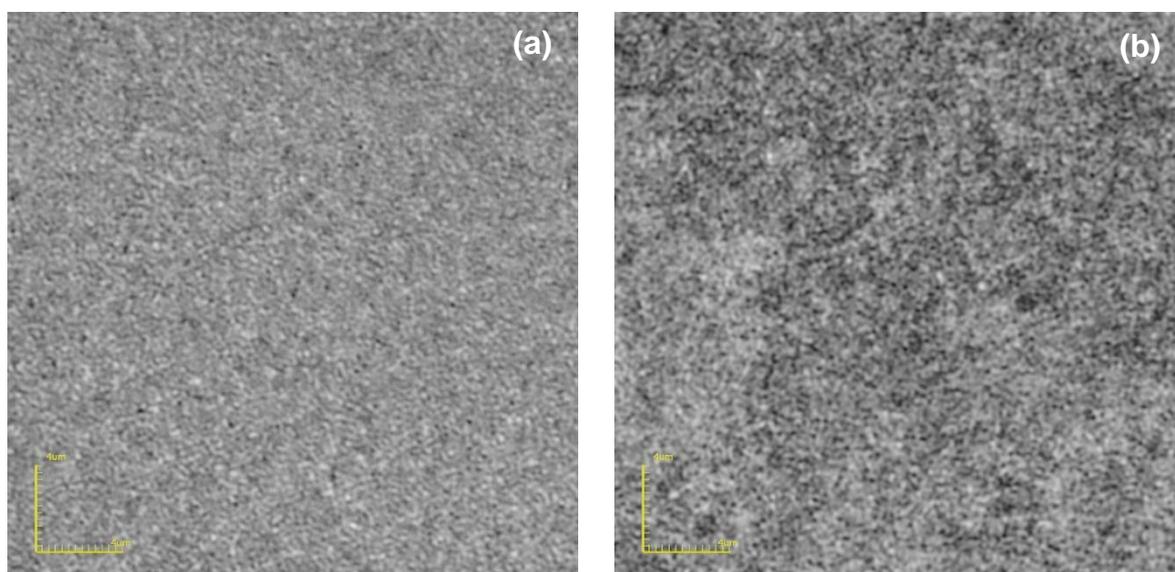


Figura 4-11 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZO (a) ZC1 (b) depositados por spray-pirólise, com aumento de 10682X.

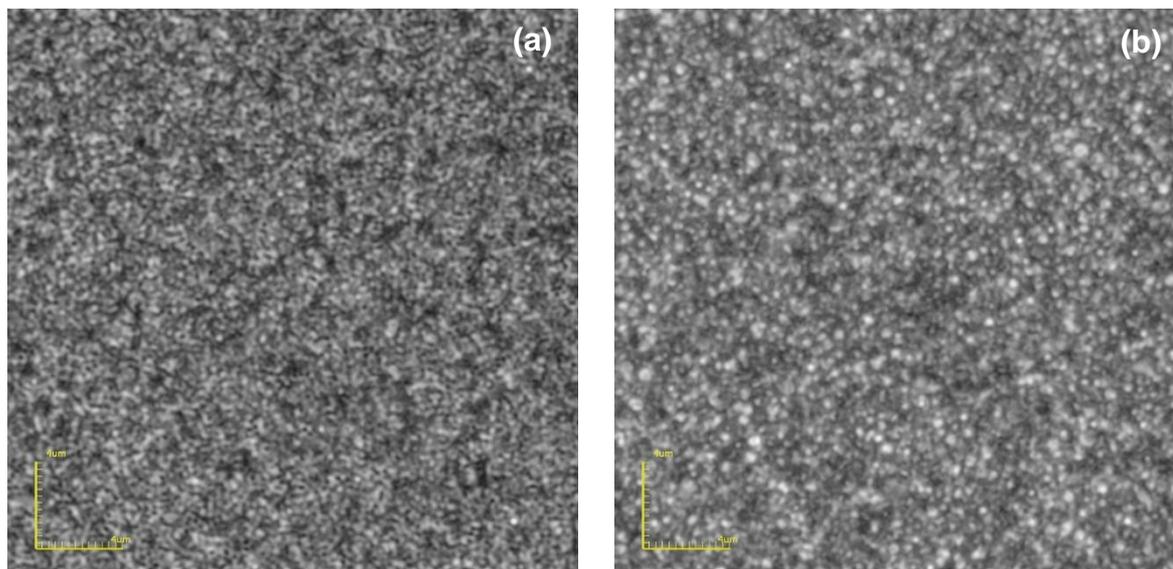
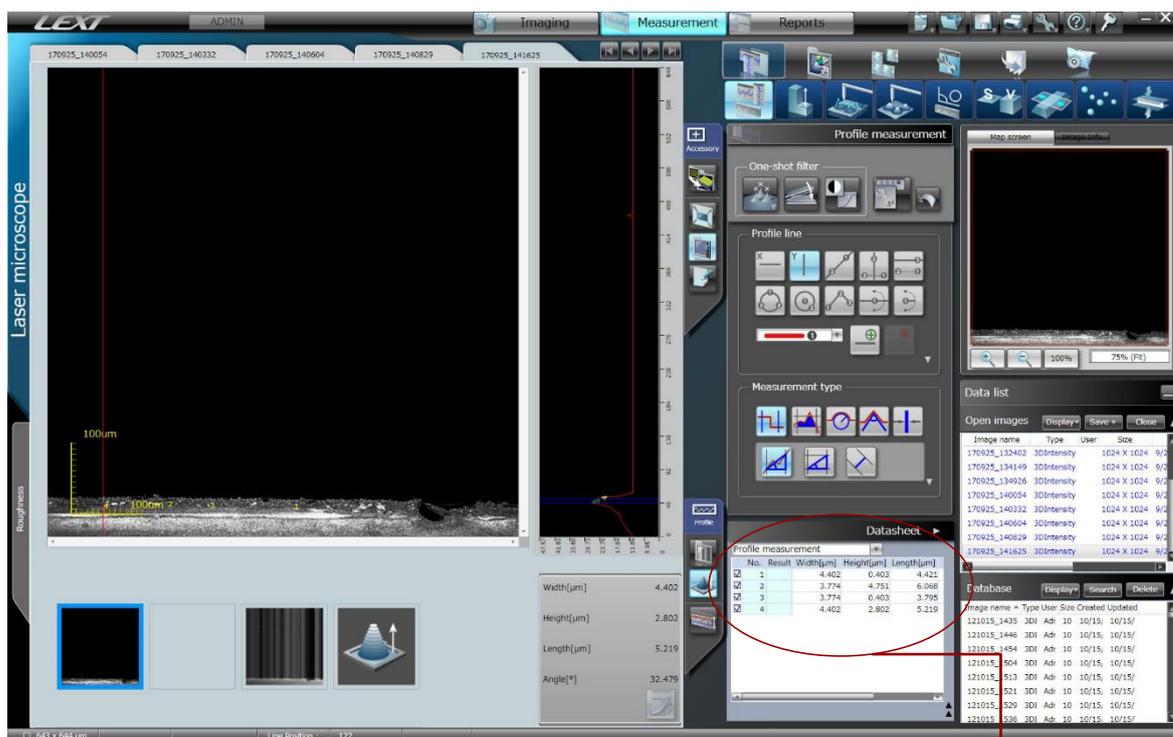


Figura 4-12 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZC5 (a), ZC10 (b), depositados por spray-pirólise, com aumento de 10682X.

As análises das morfologias dos filmes obtidas, apresentadas nas Figuras 4-3 até 4-12, revelaram que independente da concentração de dopante utilizada, as morfologias das superfícies dos filmes são semelhantes. Todas as amostras apresentam-se sem trincas em toda superfície e são aderentes ao substrato. Além disso, toda a superfície apresenta aspecto regular, indicando a homogeneidade das amostras.

Pode-se observar qualitativamente que com o aumento da concentração de dopantes, os filmes apresentam estrutura mais compacta, mais densa e menos rugosa. Isto indica que a utilização de dopante melhora o aspecto das amostras e parece influenciar positivamente na uniformidade da superfície das mesmas.

A espessura dos filmes foram obtidas a partir de micrografias da seção transversal das amostras com a utilização do microscópio confocal com ampliação de 430x. Para que o resultado fosse mais preciso foram realizadas 4 medidas, em pontos distintos, estimando-se assim o erro de cada espessura, como mostrado na Figura 4-13.



No.	Result	Width[µm]	Height[µm]	Length[µm]
<input checked="" type="checkbox"/>	1	4.402	0.403	4.421
<input checked="" type="checkbox"/>	2	3.774	4.751	6.068
<input checked="" type="checkbox"/>	3	3.774	0.403	3.795
<input checked="" type="checkbox"/>	4	4.402	2.802	5.219

Figura 4-13 - Micrografias obtidas por microscopia confocal das secções transversais em 4 pontos distintos do filme ZC10 depositado por spray-pirólise.

A Tabela 4-2 apresenta os valores da espessura para todos os filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre. Observa-se que a incorporação de dopante, não influenciou significativamente nas espessuras dos filmes. Os valores médios obtidos variaram entre 3,145 e 4,088 µm para os filmes intrínsecos e dopados, respectivamente.

Tabela 4-2 - Espessura dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, obtidos a partir de microscopia confocal com ampliação de 430x.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
Espessura do filme (µm)	3,145	3,774	3,774	4,088

Podemos concluir a partir dos resultados obtidos que a concentração de dopante influencia na uniformidade da superfície. Lengruher (2014), Sreedhar et al.

(2016) e Tarwal et al. (2014) também obtiveram filmes uniformes e homogêneos. Além disso, a superfície de seus filmes também foram influenciadas pela concentração de dopante.

4.3- Caracterização Elétrica

A Figura 4-14 apresenta a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para os filmes de ZnO intrínseco (ZO) e dopados com cobre (ZC1, ZC5 e ZC10) depositados por spray-pirólise.

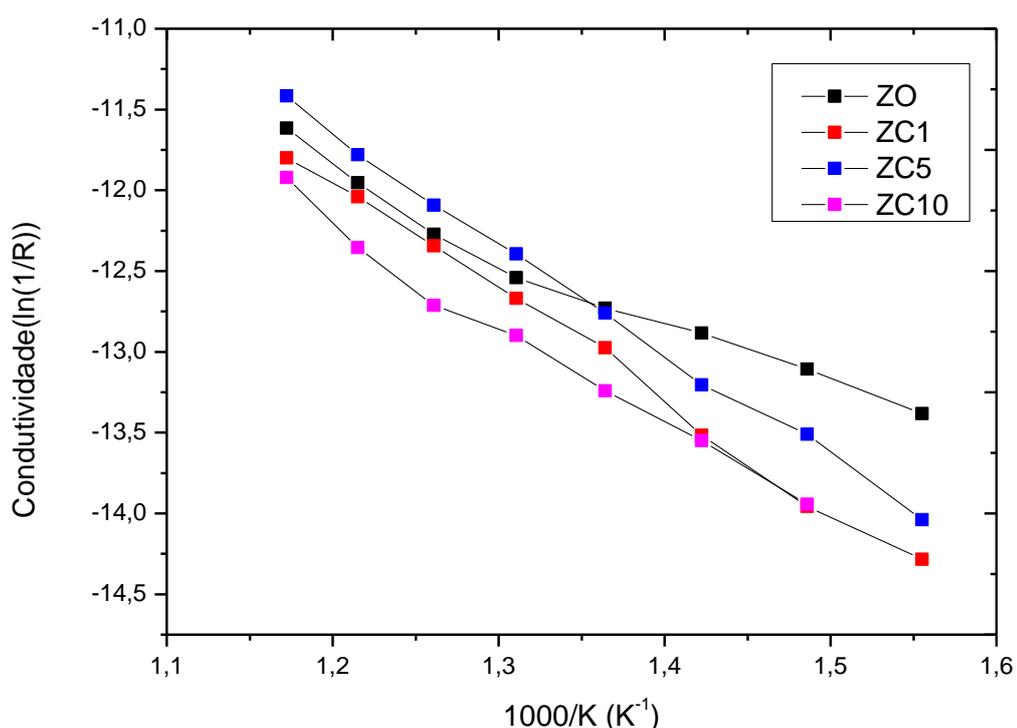


Figura 4-14 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZO, ZC1, ZC5 e ZC10 depositados por spray-pirólise.

Pode-se observar que todos os filmes apresentam comportamento típico de um semicondutor, ou seja, aumento contínuo da condutividade elétrica com a elevação da temperatura. Além disso, observa-se também que com a incorporação de dopantes a condutividade de todos os filmes diminuiu em relação ao filmes de ZnO intrínseco, exceto para os filmes ZC5, para temperaturas de medida superiores a 460°C.

A energia de ativação dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre (ZO, ZC1, ZC5 e ZC10) foram determinadas a partir dos gráficos $\ln(\sigma) \times 1/T$, através do coeficiente angular da reta. O valor da energia de ativação é obtido a partir do produto entre o coeficiente angular da reta e a constante de Boltzmann (k).

Para o filme de ZnO intrínseco observa-se a distinção entre duas regiões, das quais se pode determinar a energia de ativação para altas temperaturas TA ($\geq 460^\circ\text{C}$) e para baixas temperaturas, TB ($< 460^\circ\text{C}$). Nos filmes dopados com cobre foi identificada apenas uma região, conseqüentemente, apenas uma energia de ativação. As Figuras 4-15 e 4-16 apresentam os ajustes lineares realizados para obtenção do coeficiente angular para realização do cálculo da energia de ativação dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre, respectivamente.

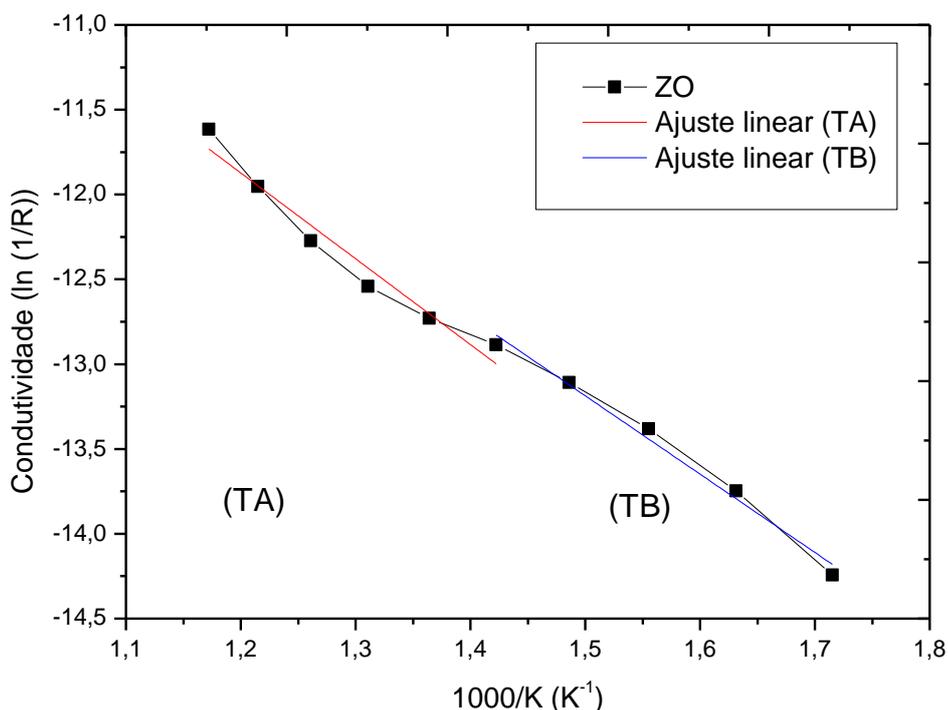


Figura 4-15 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para o filme ZO depositado por spray-pirólise.

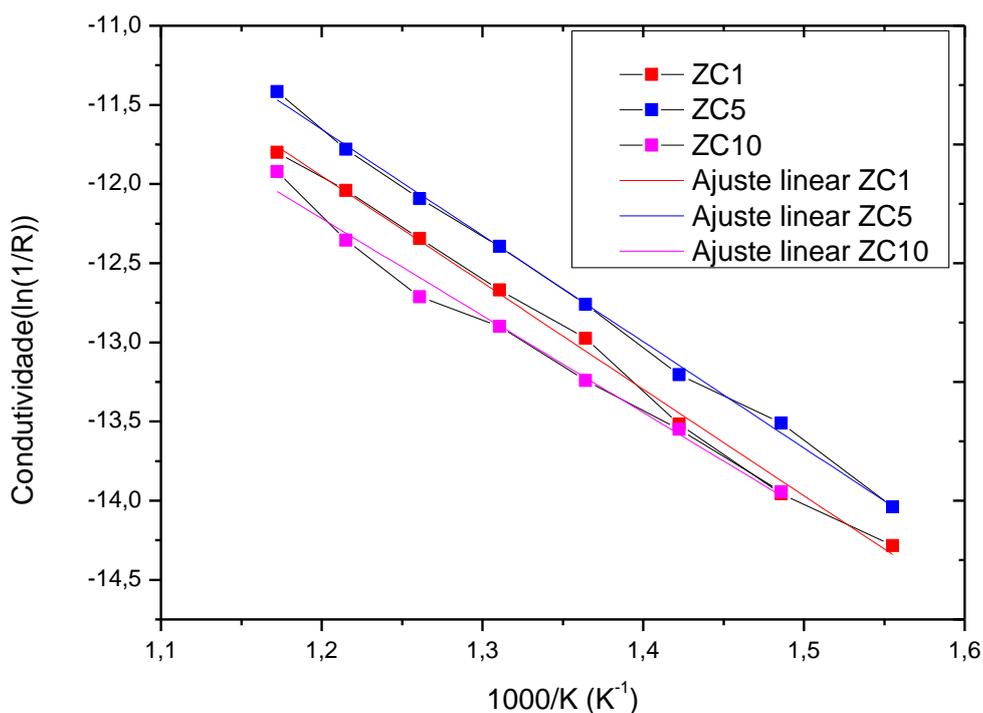


Figura 4-16 - Variação da conduividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes ZC1, ZC5 e ZC10 depositado por spray-pirólise.

Estão apresentados na Tabela 4-3 os valores encontrados para as energias de ativação dos filmes de ZnO intrínseco (ZO) e dopados com cobre (ZC1, ZC5 e ZC10) depositados por spray-pirólise. Observa-se que os filmes dopados com cobre apresentam os maiores valores de energia de ativação, esse aumento da energia de ativação com o aumento de dopante pode estar relacionado a defeitos intrínsecos do ZnO, como átomos de zínco intersticiais, cuja concentração aumenta com aumento da concentração de cobre.

Tabela 4-3 - Valores encontrados para energia de ativação dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
Energia de ativação (eV)	(TA)	(TB)		
	0,439	0,400	0,580	0,565
Coeficiente de regressão linear (R)	0,9490	0,9851	0,9952	0,9974

Comportamento semelhante foi obtido por Dias (2005) e Lengruber (2014) para variação da condutividade elétrica com a temperatura e para energia de ativação dos filmes de ZnO dopados com Al-B e Al-N, respectivamente.

Utilizando as espessuras dos filmes, pôde-se obter a resistividade elétrica dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre obtidas em temperatura ambiente pelo método das quatro pontas colineares, que estão apresentadas na Tabela 4-4. Nota-se que com o aumento da incorporação de cobre, a resistividade elétrica dos filmes na temperatura ambiente diminui. Embora os resultados ainda não sejam suficientes para as aplicações desejáveis, a dopagem com cobre foi positiva, proporcionando a diminuição da resistividade elétrica dos filmes.

Tabela 4-4 - Resistividade elétrica na temperatura ambiente para os filmes ZO, ZC1, ZC5, ZC10, depositados por spray-pirólise.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$)	5,49	5,17	2,71	2,46

A diminuição da resistividade elétrica observada para os filmes dopados com cobre pode ser justificada devida à transferência de buracos dos íons de Zn^{+2} para os íons de Cu^{+2} , localizados nas posições substitucionais. Os filmes produzidos por Sreedhar et al. (2016) também apresentaram diminuição da resistividade elétrica até concentrações inferiores a 5,1% at. de cobre, porém para os filmes com concentrações superiores a 5,1% at. de cobre a resistividade elétrica aumentou.

Como já foi mencionado anteriormente, para utilização em OCT a resistividade elétrica deve ser menor ou igual a $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. Portanto, as resistividades elétricas encontradas nesse trabalho não se enquadram para esse tipo de aplicação. Porém, vale ressaltar que quando comparadas com as resistividades elétricas obtidas por Sreedhar et al. (2016), em torno de $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$, as resistividades elétricas obtidas nesse trabalho são bem melhores, indicando que a técnica de spray-pirólise apresenta vantagens em relação a técnica de pulverização catódica, técnica utilizada por Sreedhar et al. (2016). Acredita-se que é possível obter resistividades elétricas ainda menores a partir de ajuste de alguns parâmetros de deposição ou com realização de tratamentos térmicos.

4.4- Caracterização Ótica

As propriedades óticas analisadas em todos os filmes foram: transmitância ótica (na faixa espectral de 300 a 800 nm), gap ótico, coeficiente de absorção e fotoluminescência.

4.4.1- Medida da Transmitância Ótica

A Figura 4-17 apresenta as curvas de transmitância ótica dos filmes de ZnO intrínseco (ZO) e dopados com cobre (ZC1, ZC5 e ZC10). É possível observar, através das curvas de transmitância ótica, que ao incorporar o dopante Cu na matriz do ZnO ocorre redução da transmitância ótica em relação ao filme de ZnO intrínseco, que possui alta transmitância no espectro visível, em torno de 82%. Isto ocorre porque com o aumento do material dopante na matriz de ZnO, a quantidade de centros absorvedores na amostra também aumenta, assim como a capacidade de absorção de luz. O decréscimo da transmitância ótica também pode estar associado com o fato dos fótons incidentes ficarem espalhados devido a incorporação dos cristais de cobre nas posições substitucionais ou intersticiais da matriz ZnO (LENGRUBER, 2014; SREEDHAR et al., 2016).

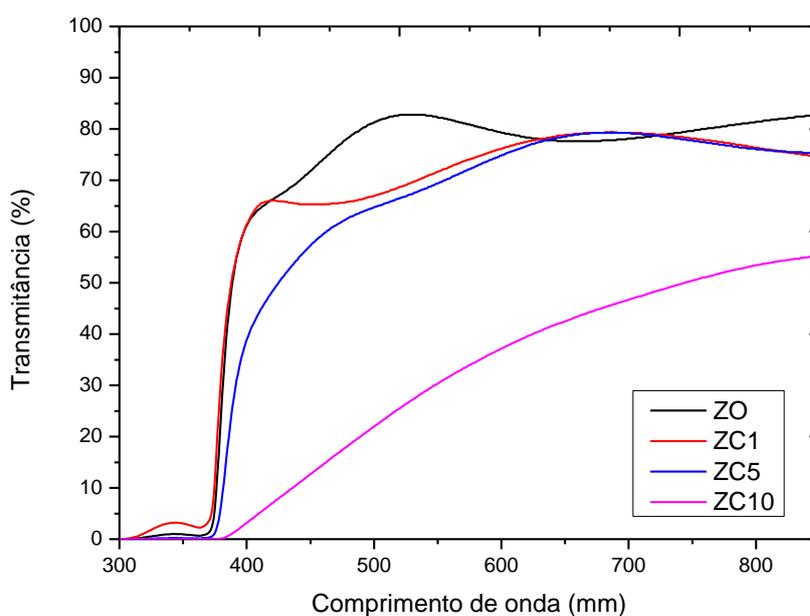


Figura 4-17 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise 50°C.

A partir da extrapolação da reta do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus Energia do Fóton, determinou-se o gap ótico para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise. A Figura 4-18 apresenta a extrapolação da reta para determinação do gap ótico. O coeficiente de absorção foi determinado pela equação: $\alpha = \frac{\ln T_x}{t}$. Os valores encontrados para os coeficientes de absorção dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre, na região de comprimento de onda de 550 nm, estão apresentados na Tabela 4-5.

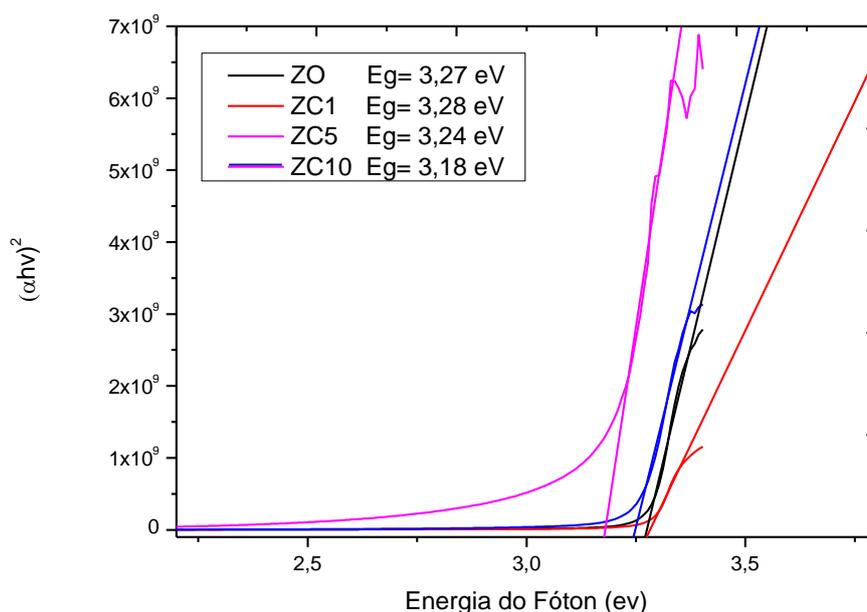


Figura 4-18 - Extrapolação da teta para determinação do GAP ótico para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise em 450°C.

Tabela 4-5 - Valores dos coeficientes de absorção dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
Coeficiente de absorção (cm⁻¹)	6,2x10 ²	8,8x10 ²	9,7x10 ²	3,2x10 ³

Pode-se observar que há um aumento significativo no coeficiente de absorção dos filmes com a incorporação de dopante cobre. A elevada transmitância ótica é um indicativo de qualidade ótica devido à baixa dispersão ou perdas de absorção. É possível observar que todos os filmes apresentam elevada absorção

(Tabela 4-5), isso sugere que o gap ótico se deslocou em direção a região azul do espectro visível com a incorporação de Cu conforme discutido por Mhamdi et al. (2014).

Nota-se que o aumento da concentração de dopante Cu diminui o gap ótico dos filmes de ZC5 e ZC10. A diminuição do gap ótico pode ser devido a uma elevada diferença da eletronegatividade dos átomos de cobre e zinco no ZnO. Resultados semelhantes de transmitância ótica, gap ótico e coeficiente de absorção são reportados por Mhamdi et al. (2014), Sreedhar et al. e Narayanan e Deepak (2018).

4.4.2- Fotoluminescência

Para estudar a influência do dopante cobre na luminescência dos filmes de ZnO, mediu-se os espectros de fotoluminescência dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre com comprimento de onda de excitação fixado em 325 nm, que estão apresentados na Figura 4-19.

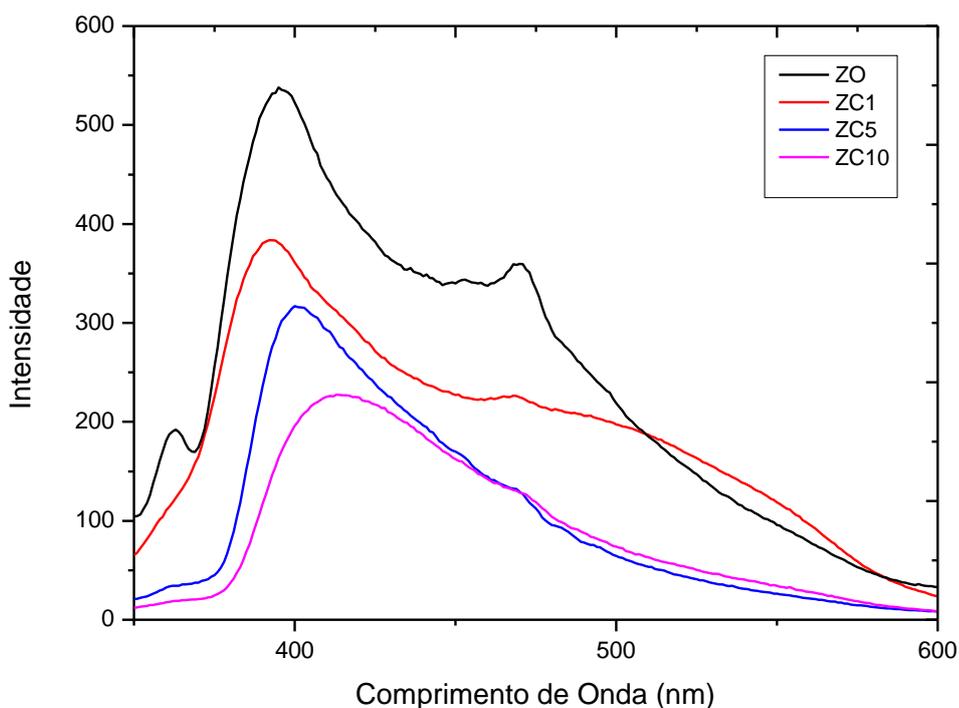


Figura 4-19 - Espectros de fotoluminescência dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise em 450°C.

A Figura 4-19 apresenta a dependência da luminescência com a variação da concentração de dopante. Pode-se observar uma intensa emissão ultravioleta (UV) dos filmes de ZnO intrínsecos em torno de 395 nm e uma emissão mais fraca no azul em torno de 470 nm. A forte emissão UV está correlacionada com a qualidade cristalina do filme. A banda de emissão UV é uma propriedade intrínseca do ZnO wurtzita e é relacionado a recombinação de elétrons e buraco foto-gerados por transições radioativas. A emissão de nível profundo é gerada a partir da transição entre vários defeitos (NARAYANAN; DEEPAK, 2018). Com a incorporação de Cu na matriz ZnO a emissão é menos intensa e se desloca para em torno de 393, 400 e 413 nm para os filmes ZC1, ZC5 e ZC10, respectivamente. A emissão no azul também é menos intensa e se desloca para em torno de 468 nm para todos os filmes dopados com Cu. Além disso, os picos dos filmes dopados com cobre são mais largos do que os picos do filmes intrínseco. Nota-se a presença de um pico largo em torno de 500 e 540 nm no filme ZC1, referente a faixa verde, que pode estar relacionado com a vacância de oxigênio ionizado e/ou impurezas residuais de cobre (OZGUR et al. 2005). Tarwal et al. (2014) obtiveram espectros com características semelhantes ao apresentado nesse trabalho

Como mostra o espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre, estes emitem luz no comprimento referente à cor violeta-azul. A Figura 4-20 apresenta o momento quando a amostra do filme de ZnO dopado com 1% at. de cobre é excitado pela energia ultravioleta e emite luz na cor azul.

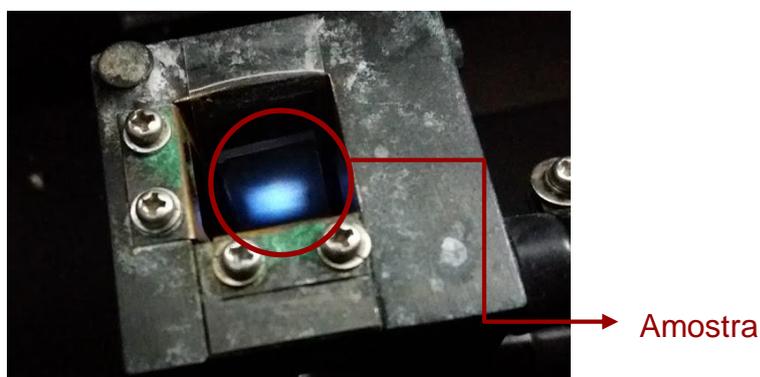


Figura 4-20 - Amostra do filme ZC1, depositado por spray-pirólise, no fluorímetro sendo excitado em 325 nm e irradiando luz na cor azul.

4.5- Número de Mérito

A Tabela 4-6 apresenta os valores encontrados para número de mérito (F), calculada a partir da equação 3.15, assim como o valor da resistência de folha e transmitância ótica dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre (ZO, ZC1, ZC5 e ZC10). A transmitância ótica utilizada foi para $\lambda = 550$ nm.

Tabela 4-6 - Número de mérito dos filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10, depositados por spray-pirólise.

	Porcentagem de dopante (% at. Cu)			
	0	1	5	10
Transmitância (%)	82	71	70	30
Resistência de Folha (Ω/\square)	$1,75 \times 10^4$	$1,37 \times 10^4$	$7,17 \times 10^3$	$5,58 \times 10^3$
Número de mérito	$2,88 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-4}$

A Figura 4-21 apresenta os valores encontrados de resistência de folha com o valor de transmitância óticas dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre. Quanto melhor o filme mais à direita e na parte de baixo o mesmo deve ficar situado. A partir disso, pode-se concluir que o filme ZC5 foi o que obteve melhor resultado.

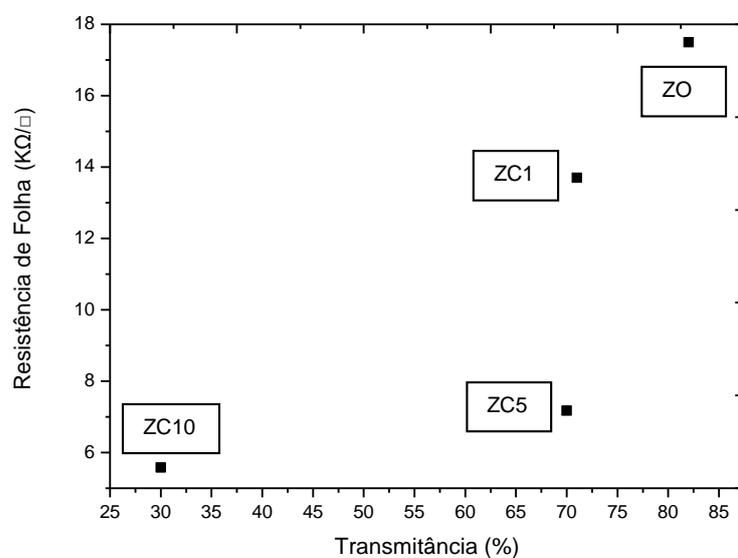


Figura 4-21 - Número de mérito da resistência de folha com a transmitância ótica para comprimentos de onda de 550 nm para os filmes ZO, ZC1, ZC5 e ZC10.

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho, chega-se as seguintes conclusões:

- Constatou-se, a partir dos difratogramas de raios X, que todos os filmes apresentam a estrutura hexagonal da wurtzita com crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície, que não foram encontradas fases referentes ao óxido de cobre e que todos os filmes possuem característica nanométrica com tamanho de cristalito variando entre 41,6 e 50,7 nm.
- Através das micrografias obtidas por confocal dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com Cu, pode-se concluir que todos os filmes apresentam microestrutura adequada para aplicação como OCT, pois apresentam baixa concentração de defeitos e aspecto uniforme. As espessuras encontradas para os filmes de ZnO intrínseco e dopados com cobre, variam entre 3,145 e 4,402 μm .
- A partir dos resultados obtidos na caracterização elétrica, pode-se observar que o dopante atua de forma efetiva, pois a dopagem propicia a elevação da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes e diminui a resistividade elétrica dos mesmos na temperatura ambiente. Os resultados de resistividade elétrica encontrados são significativamente melhores que os encontrados na literatura por Sreedhar et al. (2016), sendo de 5 ordens de grandeza a menos. Todos filmes dopados apresentam energia de ativação superior a do filme intrínseco.
- Os resultados de transmitância ótica dos filmes ZO, ZC1 e ZC5 são satisfatórios para aplicação como OCT, visto que a transmitância ótica apresentada por eles é elevada, em torno de 70-80%, na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm. Constatou-se também que a incorporação de dopante cobre diminui o gap ótico dos filmes e aumenta o coeficiente de absorção, para em torno de 10^3 para o filme ZC10.

- Além disso, o espectro de fotoluminescência é compatível ao da literatura, uma vez que todos os filmes apresentam intensa emissão no ultravioleta entre 395 e 413 nm, no azul entre 468 e 470 nm e um pico largo, referente a faixa verde, em torno de 500 e 540 nm no filme ZC1. Pode-se observar também que com o aumento da concentração de dopante cobre, as emissões foram menos intensas e os espectros de fotoluminescência foram deslocados para direita para os filmes ZC5 e ZC10.
- Através das análises realizadas e do número de mérito, verifica-se que a melhor composição estudada para aplicação em OCT é a do filme ZC5, pois apresentou transmitância ótica elevada em torno de 70% e baixa resistividade. Porém, os valores de transmitância ótica e resistividade elétrica na temperatura ambiente devem ser otimizados para viabilizar a aplicação em OCT.
- Através dos resultados de transmitância ótica e coeficiente de absorção obtidos para o filme ZC10, conclui-se que os filmes de óxido de zinco dopados com concentrações superiores a 5% at. de cobre são promissores para aplicação em fotoluminescência, visto que para essa aplicação é necessário que o filme apresente baixa transmitância ótica e elevado coeficiente de absorção, para que seja possível absorver e conseqüentemente luminescer.

CAPÍTULO 6- SUGESTÕES

- Sugere-se produção e caracterização de filmes de ZnO com concentrações intermediárias entre 5 e 10% at. do dopante Cu, afim de encontrar a concentração de dopante mais adequada.
- Sugere-se produção e caracterização de filmes de ZnO:Cu, variando outros parâmetros de deposição com o objetivo de otimizar os valores das propriedades elétricas, em especial da resistividade elétrica e também das propriedades óticas, em especial da fotoluminescência.
- Sugere-se investigar o efeito de tratamento térmico e investigar também o efeito de outros dopantes em ZnO ou co-dopagem de Cu com outro elemento.

PUBLICAÇÕES

- LICURGO, J. S. C.; PAES JUNIOR, H. R. Morphological , structural , electrical and optical properties of copper- Doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT). **Aceito:** Materials Science Forum, Setembro/2017.
- LICURGO, J. S. C.; PAES JUNIOR, H. R. Electrical and photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis. II Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro (II EECMI). **Submetido:** Journal of Materials Research and Technology, Dezembro/2017.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- Apresentação de Pôster no Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro, 2017.
- Apresentação de Pôster no II Congresso Fluminense de Pós Graduação, 2017.
- Apresentação de Pôster no 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARO CRUZ, M. R.; ORTEGA ZARZOSA, G.; MARTÍNEZ CASTAÑÓN, G.; MARTINEZ, J. R. Characterization of ZnO threads obtained using dip coating method at room temperature. **Materials Letters**, v. 78, p. 159–161, jul. 2012.

BÄDEKER, K. Über Die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. **Annalen der Physik**, v. 327, n. 4, p. 749–766, 1907.

BANETO, M.; ENESCA, A.; LARE, Y.; JONDO, K.; NAPO, K.; DUTA, A. Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8397–8404, 2014.

BANU BAHŞI, Z.; ORAL, A. Y. Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. **Optical Materials**, v. 29, n. 6, p. 672–678, 2007.

BECKEL, D., DUBACH, A., STUADART, A. R., GAUCKLER, L. J., Spray pyrolysis of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film cathodes. **Journal of Electroceramics** v.16, p.221-228, 2006.

BEDIA, A.; BEDIA, F. Z.; AILLERIE, M.; MALOUFI, N.; BENYOUCEF, B. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. **Energy Procedia**, v. 74, p. 529–538, 2015.

BENRAMACHE, S.; RAHAL, A.; BENHAOUA, B. The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Optik**, v. 125, n. 2, p. 663–666, 2014.

BOUJNAH, M.; BOUMDYAN, M.; NAJI, S.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A.; LOULIDI, M. High efficiency of transmittance and electrical conductivity of V doped ZnO used in solar cells applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 560–565, 2016.

BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press, INC, 1990.

BU, I. Y. Y. Sol-gel production of ZnO:Co: Effect of post-annealing temperature on its optoelectronic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 240–245, 2016.

CAGLAR, M.; ILICAN, S.; CAGLAR, Y.; YAKUPHANOGLU, F. Electrical

conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 8, p. 4491–4496, 2009.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CHAITRA, U.; KEKUDA, D.; MOHAN RAO, K. Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7115–7122, 2017.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors-A status review. **Thin Solid Films**, v. 102, n. 1, p. 1–46, 1983.

DAVIES, G.; COLLINS, A. T.; SPEAR, P. Sharp infra-red absorption lines in diamond. **Solid State Communications**, v. 49, n. 5, p. 433–436, 1984.

DIAS, C. A. C. M. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro**. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F., CIBERT, J., FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.

FALCADE, T., **Obtenção de filmes finos de YSZ sobre substrato poroso de LSM a partir da técnica de spray pirólise**. Dissertação de Mestrado - Porto Alegre - RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010.

FELTRE, R. **Química Geral Volume 1**. São Paulo: Editora Moderna, 2004.

FILIPOVIC, L.; SELBERHERR, S.; MUTINATI, G.C.; BRUNET, E.; STEINHAEUER, S.; ANTON, K.; TEVA, J. KRAFT, J. SCHARANK, F. Modeling spray pyrolysis deposition. **Proceedings of the World Congress on Engineering**, v. II, p. 6-11, 2013.

FUJIMURA, N.; NISHIHARA, T.; GOTO, S.; XU, J.; ITO, T. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, v. 130, n. 1–2, p. 269–279, 1993.

GIROTTO, E.M., Santos, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova** vol.25, nº4, 632 – 647, 2003.

HO, K.; JIN, Z.; ABE, Y.; KAWAMURA, M. A comparative study on the structural properties of ZnO and Ni-doped ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v. 149, p. 8–11, 2015.

HUANG, B.; HE, G.; YANG, H. Effects of annealing on the crystal structures and blue emission properties of sputtered ZnO films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 19, p. 4101–4104, 2010.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. **Physical Review B**, v. 48, n. 11, p. 7903–7909, 1993.

JAMALI-SHEINI, F.; YOUSEFI, R. Electrochemical synthesis and surface characterization of hexagonal Cu-ZnO nano-funnel tube films. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3715–3720, 2013.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports On Progress in Physics**, v. 72, n. 12, 2009.

JILANI, A.; IQBAL, J.; RAFIQUE, S.; ABDEL-WAHAB, M. S.; JAMIL, Y.; AL-GHAMDI, A. A. Morphological, optical and X-ray photoelectron chemical state shift investigations of ZnO thin films. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 16, p. 6358–6365, 2016.

KHAN, F.; BAEK, S.-H.; KIM, J. H. Enhanced charge transport properties of Ag and Al co-doped ZnO nanostructures via solution process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 232–237, 2016.

KUCHEYEV, S.; WILLIAMS, J.; JAGADISH, C.; ZOU, J.; EVANS, C.; NELSON, A.; HAMZA, A. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 67, p. 1–11, 2003.

LEE, J.-H.; KO, K.-H.; PARK, B.-O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, n. 1–2, p. 119–125, 2003.

LENGRUBER, T. Z. G. **Filmes nanoestruturados de óxido de zinco para aplicação em conversão fotovoltaica de energia**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.

LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and processing of transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 22–27, 2000.

LOOK, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 80, n. 1–3, p. 383–387, 2001.

LUPAN, O.; PAUपोर्टÉ, T.; LE BAHERS, T.; VIANA, B.; CIOFINI, I. Wavelength-emission tuning of ZnO nanowire-based light-emitting diodes by Cu doping: Experimental and computational insights. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 18, p. 3564–3572, 2011.

MALVINO A. P., Princípios de Eletrônica, VI edição. **Amplificadores Operacionais**. 683-700, 2000.

MANHANINI, C. DE S. **Produção e caracterização de filmes de $Cu_{1-x}In_xSe_2$ depositados por Spray-Pirólise**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015.

MANHANINI, C.; PAES JR., H. P. Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise (Copper indium diselenide films deposited by spray-pyrolysis). **Cerâmica**, v. 63, p. 233–237, 2017.

MELLO, H. A. DE; BIASI, R. S. DE. **Introdução à Física dos Semicondutores**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 1975.

MHAMDI, A.; MIMOUNI, R.; AMLOUK, A.; AMLOUK, M.; BELGACEM, S. Study of copper doping effects on structural, optical and electrical properties of sprayed ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 250–257, 2014.

NARAYANAN, N.; DEEPAK, N. K. Enhancement of visible luminescence and photocatalytic activity of ZnO thin films via Cu doping. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v.158, p.1313-1326, 2018.

NATSUME, Y.; SAKATA, H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. **Thin Solid Films**, v. 372, n. 1, p. 30–36, 2000.

NETO, E. T. W.; DA COSTA, E. G.; TRAJANO DE SOUZA, R.; DE MACEDO, E. C. T.; MAIA, M. J. A. Monitoring and Diagnosis of ZnO Arresters. **Latin America Transactions, IEEE (Revista IEEE America Latina)**, v. 4, n. 3, p. 170–176, 2006.

OLEYNIK, N. **MOVPE Growth and Characterisation of ZnO Properties for Optoelectronic Applications**. Dissertation, Universität Magdeburg, 2006.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 2005.

REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Eletronicos**. 2. ed. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RIBEIRO, J. F. R. **Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido**. [s.l.] Universidade do Minho, 2010.

ROCHA, O. P. **Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamdas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2017.

SAHU, D. R. Properties of doped ZnO thin films grown by simultaneous DC and RF magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering: B**, v. 171, n. 1–3, p. 99–103, 2010.

SANCHEZ, S. A. I. **Preparação e Caracterização de Filmes de ZnO para Utilização como Sensores de Gás**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.

SANTANA, R. **Desenvolvimento de filme fino de a-Si:H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

SCHERRER, P. **Göttinger Nachrichten Gesell**. vol. 2 ed. [s.l: s.n.].

SESHAN, K. **Handbook of Thin Film Deposition**. 3^a ed. Oxford: Elsevier, 2007.

SHEWALE, P. S.; PATIL, V. B.; SHIN, S. W.; KIM, J. H.; UPLANE, M. D. H₂S gas sensing properties of nanocrystalline Cu-doped ZnO thin films prepared by advanced spray pyrolysis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 226–234, 2013.

SHEWALE, P. S.; YU, Y. S. H₂S gas sensing properties of undoped and Ti doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 684, p. 428–437, 2016.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. Tese de Doutorado - Área: Química. Universidade de São Paulo - USP, 127p, 2001.

SREEDHAR, A.; KWON, J. H.; YI, J.; KIM, J. S.; GWAG, J. S. Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 49, p. 8–14, 2016.

SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.

TAKAHASHI, K.; YOSHIKAWA, A.; SANDHU, A. **Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices**. Springer, 2007.

TARWAL, N. L.; GURAV, K. V.; MUJAWAR, S. H.; SADALE, S. B.; NAM, K. W.; BAE, W. R.; MOHOLKAR, A. V.; KIM, J. H.; PATIL, P. S.; JANG, J. H. Photoluminescence and photoelectrochemical properties of the spray deposited copper doped zinc oxide thin films. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 7669–7677, 2014.

TAVARES, C. J. **Caracterização estrutural e mecânica de multicamada de TiN/ZnN depositados por PVD**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, 1997.

TING, C.-W.; THAO, C. P.; KUO, D. Electrical and structural characteristics of tin-doped GaN thin films and its hetero-junction diode made all by RF reactive sputtering. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 59, n. October 2016, p. 50–55, 2017.

VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983, 1996.

WANG, X. B.; SONG, C.; GENG, K. W.; ZENG, F.; PAN, F. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 16, p. 6905–6909, 2007.

ZAHEDI, F.; DARIANI, R. S.; ROZATI, S. M. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 2, p. 245–249, 2013.

ANEXO I

► Padrão cristalográfico JCPDS #00-036-1451:

Name and formula

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2498
b (Å):	3,2498
c (Å):	5,2066
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,62
Z:	2,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
General comments:	The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
Sample source:	The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.
Optical data:	B=2.013, Q=2.029, Sign=+
Polymorphism:	A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
Additional pattern:	To replace 5-664 (5).
Temperature:	The approximate temperature of data collection was 26 C.
Powder data (additional reference):	References to other early patterns may be found in reference (5).

References

- Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)
- Structure: 1. Bragg, W., *Philos. Mag.*, **39**, 647, (1920)
- Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **1**, 504
- Polymorphism: 3. Bates, C., White, W., Roy, R., *Science*, **137**, 993, (1962)
- Additional pattern: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81430	2,036	57,0
2	0	0	2	2,60332	2,201	44,0
3	1	0	1	2,47592	2,314	100,0
4	1	0	2	1,91114	2,998	23,0
5	1	1	0	1,62472	3,527	32,0
6	1	0	3	1,47712	3,880	29,0
7	2	0	0	1,40715	4,073	4,0
8	1	1	2	1,37818	4,158	23,0
9	2	0	1	1,35825	4,219	11,0
10	0	0	4	1,30174	4,403	2,0
11	2	0	2	1,23801	4,629	4,0
12	1	0	4	1,18162	4,850	1,0
13	2	0	3	1,09312	5,243	7,0
14	2	1	0	1,06384	5,388	3,0
15	2	1	1	1,04226	5,499	6,0
16	1	1	4	1,01595	5,642	4,0
17	2	1	2	0,98464	5,821	2,0
18	1	0	5	0,97663	5,869	5,0
19	2	0	4	0,95561	5,998	1,0
20	3	0	0	0,93812	6,110	3,0
21	2	1	3	0,90694	6,321	8,0
22	3	0	2	0,88256	6,495	4,0
23	0	0	6	0,86768	6,607	1,0
24	2	0	5	0,83703	6,849	3,0
25	1	0	6	0,82928	6,913	1,0
26	2	1	4	0,82370	6,960	2,0
27	2	2	0	0,81247	7,057	3,0

Stick Pattern

